Ueber die Gewinnung der seltenen Erdmetalle durch Schmelzelektrolyse.

(Mit 2 Tafeln).

Julius Scheidemandel.

Ueber die

Gewinnung der seltenen Erdmetalle

durch Schmelzelektrolyse.

Von der K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde
eines DOKTORS der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

JULIUS SCHEIDEMANDEL

aus **Landshut.**

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: **23. Dezember 1904.**

AGRO
BIBL.

München 1905.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstr. 3.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Diese Arbeit wurde im anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Muthmann für das meiner Arbeit entgegengebrachte rege Interesse und die mir erteilten wertvollen Ratschläge, sowie für die liebenswürdige Ueberlassung des kostbaren Materials meinen tiefgefühltesten Dank zum Ausdruck bringen.

Ausserdem möchte ich Herrn Assistent Dr. L. Weiss, der mir stets unermüdlich mit Rat und Tat zur Seite stand, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Der Verfasser.

Inhalts-Verzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
Experimenteller Teil	7
I. Versuche mit Lanthanfluorid	9
II. Versuche zur Darstellung von Aluminium	15
III. Elektrolysen von Mischfluoridoxydgemischen	25
IV. Hauptversuch	40
Ueber Elektrodenmaterialien	48

Einleitung.

Die Untersuchung der Metalle der seltenen Erden hat, wie zu erwarten war, einige für dieselben besonders charakteristische Eigenschaften zu Tage gefördert. Vor Allem ist die ausserordentlich hohe Verbrennungswärme dieser Metalle erwähnenswert; Muthmann und Weiss[1]) haben im vorigen Jahre festgestellt, dass bei der Vereinigung von Cer mit Sauerstoff eine Wärmemenge entwickelt wird, welche nahezu die Bildungswärme des Aluminiumoxydes erreicht, und dass Neodym, Praseodym und Lanthan sogar die Verbrennungswärme des Aluminiums nicht unerheblich überschreiten. In Erkenntnis dieser Tatsache musste es sehr aussichtsreich erscheinen, diese Metalle als Reduktionsmittel, ähnlich wie dies Goldschmidt mit Aluminiumpulver getan, zur Darstellung von hochschmelzenden Metallen resp. zur Reduktion von Metall-Oxyden mit hoher Bildungswärme zu verwenden. Ueberdies wurde gleichzeitig mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit von den Obengenannten ermittelt, dass merkwürdigerweise die Verbrennungswärme des Mischmetalles höher ist, als die des Lanthans und Magnesiums, nämlich 78,8 Cal. pro Aequivalent (gegenüber 71,5 Cal. für Magnesium). Unter Mischmetall ist zu verstehen eine Legierung der seltenen Erdmetalle, wie dieselben in Form von Oxyden oder Carbonaten als Rückstände bei der Thoriumnitrat-Fabrikation zum Zwecke der Herstellung von Glühstrümpfen abfallen. Es hat etwa folgende Zusammensetzung:

[1]) Liebigs Annalen der Chemie 331, 1—46.

45% Cer.
20% Didym.
20% Lanthan.
15% Samarium, Gadolinium, Yttrium, Erbium.

Derartige Reduktionsversuche wurden in etwas grösserem Masstabe von L. Weiss und O. Aichel[1] im hiesigen Laboratorium ausgeführt. Das Resultat dieser Untersuchungen war die erstmalige Darstellung von regulinischem Niob, Vanadin und einigen anderen Metallen.

Der günstige Effekt des Mischmetalles als Reduktionsmittel ist nicht allein in seiner hohen Affinität zum Sauerstoff begründet, sondern es treten noch seine niedere Entzündungstemperatur (ca. 150 Grad) und der verhältnismässig niedere Schmelzpunkt des sich bildenden Mischoxydes hinzu. Das Zusammentreffen all dieser für Reduktionsvorgänge nach dem Goldschmidt'schen Verfahren günstigen Eigenschaften ist die Ursache des hohen Wirkungsgrades des Mischmetalles bei Reduktionen.

Ausserdem bieten die Verbindungen der seltenen Erdmetalle infolge ihrer ausserordentlichen Affinität zu Wasserstoff und Stickstoff so viel des Interessanten, dass es sich verlohnen würde, dieselben zur völligen Reinigung der Edelgase zu verwenden.

Um derartige Versuche, wie eben angedeutet, in grösserem Massftabe durchführen zu können, mussten die Ceritmetalle in grösseren Quantitäten dargestellt werden.

Die Methoden, nach welchen man das Mischmetall und die übrigen Ceritmetalle bis vor kurzem darstellte, waren ziemlich kompliziert und langwierig. Es war daher wünschenswert, einen Weg zu finden, auf welchem man in einfacherer Weise zum Ziele gelangt.

Metallisches Cer, Lanthan und Didym wurden zum ersten Male im Jahre 1875 von Bunsen und seinen Schülern Hillebrand und Norton[2] dargestellt; sie elektrolysierten die wasserfreien Chloride dieser Metalle unter Anwendung eines Tondiaphragmas. Die Ausbeuten waren Metallkugeln von

[1] Annalen d. Chemie 337, 370—389.
[2] Poggendorff's Annalen **156**, 466 (1875).

höchstens Erbsengrösse und es gelang nicht in einem einzigen Prozess nur einigermassen grössere Mengen von Metall darzustellen, da gewöhnlich schon nach kurzer Zeit das Diaphragma zerbrach und ausserdem bei längerer Einwirkung des Stromes die Metallkugeln, welche von der nadelförmigen Kathode herabtropften, sich zum grossen Teil in Silicide umsetzten, indem sie die Kieselsäure des Tones reduzierten. Diese Forscher stellten die wasserfreien Chloride aus den Chlor-Ammon-Doppelsalzen her, in der Weise, dass dieses Doppelsalz in dem Elektrolysierapparat mit Hilfe einer Kohlenfeuerung von aussen her erhitzt wurde, wodurch der Salmiak abgetrieben wurde. Es hinterblieb schliesslich in dem Apparat ein Schmelzfluss von wasserfreiem Chlorid, in welchen unter beständiger Wärmezufuhr von aussen die nach unten spitz zulaufende Eisenkathode eingesenkt wurde. Die Anode war ein Kohle- oder Eisencylinder, welcher ausserhalb des Diaphragmas in geschmolzenes Alkalichlorid eintauchte. Als Stromquelle diente eine Batterie der von Bunsen erfundenen galvanischen Elemente. Später hatte unter anderen nach dem Bunsen'schen Verfahren E. Frey[1]) Cer-Metall dargestellt, ohne bessere Metallausbeuten als Bunsen zu erzielen.

Die Metalle der Cer-Gruppe, wie auch das Mischmetall in grösseren Mengen aus Chlorid darzustellen, haben 1901 Muthmann, Hofer und Weiss[2]) im hiesigen Laboratorium mit Erfolg versucht. Es wurde hiebei auf eine Heizung von aussen her verzichtet, dafür aber ein Teil der Stromenergie verwendet, um das zu elektrolysierende Salz zu schmelzen und flüssig zu halten. Bei späteren Versuchen wurde diese Heizung wenigstens zum Teil durch Wechselstrom bewirkt, wobei man dem Gleichstrom die reine Elektrolyse überliess. Die bei diesen ausgedehnten Versuchen angewendeten Oefen zeigten insoferne eine Neuerung, als dieselben durch Wasser gekühlt wurden. Diese Elektrolysieröfen sind aus Kupferblech gefertigt, und der mit dem Schmelzgut angefüllte Raum ist von einem Kühlmantel, der von kaltem Wasser durchströmt wird, umgeben. Dadurch wird an der Tiegelwandung fortgesetzt eine so starke

[1]) Annal 183, 376.

[2]) Liebigs Annal **320**. 231, (1901) u. **325**. 261, (1902).

Abkühlung erzeugt, dass sich an diesen Stellen eine, wenn auch sehr dünne Kruste von ungeschmolzenem Elektrolyt ansetzt und somit verhindert wird, dass die flüssige Schmelze das kupferne Gefäss direkt berührt und damit reagiert. Es ist also gerade so, als ob man in einem Tiegel arbeiten würde, welcher aus demselben Material besteht wie der Elektrolyt. Mit diesen Oefen wurden sehr befriedigende Resultate erzielt. Ein Hauptvorzug dieser Oefen ist, dass man dieselben in sehr kleinen Dimensionen herstellen und ziemlich grosse Metallmengen darin gewinnen kann. Es wurde häufig in Oefen gearbeitet, welche nicht mehr als 120 ccm Rauminhalt hatten. Die Stromstärke betrug 120 Amp. bei einer Spannung von 7—12 Volt.

Wenngleich diese Elektrolysen der Chloride meistens glatt verliefen, so war die Herstellung der dazu benötigten wasserfreien Chloride recht misslich; die wasserfreien Chloride der seltenen Erden lassen sich bekanntlich nicht durch Eindampfen der Lösungen gewinnen; denn dabei findet eine Zersetzung in Oxychloride und Oxyde statt; man muss daher den Umweg über das Chlor-Ammon-Doppelsalz einschlagen, welches in Porzellanschalen vorsichtig entwässert wird, worauf man dann den Salmiak durch Erhitzen unter beständigem Umrühren abtreibt, eine Arbeit, welche bei Herstellung von nur 2 Kilogr. wasserfreien Chlorides mindestens 3 Tage angestrengter Tätigkeit erfordert.

Selbst die Gewinnung von reinem Cer-Oxyd, bezw. Lanthan- und Didymoxyd ist, wie jeder, der nur einige Zeit mit seltenen Erden gearbeitet hat, zur Genüge weiss, eine sehr langwierige, und ist es deshalb unumgänglich nötig, in möglichst kompendiösen Apparaten zu arbeiten. Speziell für die Reindarstellung dieser kostbaren Metalle wurden sehr kleine Oefen verwendet, welche kaum 100 ccm fassten. Will man nun Metalle mit höherem Schmelzpunkte als Cer, nämlich Lanthan und insbesondere Neodym, Praseodym und Samarium darstellen, so treten zu den eben besprochenen Schwierigkeiten noch die, dass der Schmelzpunkt der Chloride in demselben Masse niedriger wird, als der Schmelzpunkt des Metalles steigt. Einfacher liegen die Verhältnisse beim Mischmetall, resp.

seinem Chlorid. Es fällt vor allem hier die schwierige Trennung roher Ceritoxyde in die Bestandteile weg. Da die Abfallstoffe der Glühstrumpffabriken nur zum Teil in Salzsäure löslich sind, (wegen des hohen Cer-Gehaltes) so empfahl es sich, die rohen, dunkelrotbraunen Oxyde in eine leichte, vollkommen lösliche Form überzuführen. Hiezu eignet sich am besten das Carbid. Bei der Herstellung desselben wird ein grosser Teil der in den rohen Oxyden meistens enthaltenen Phosphorsäure als dampfförmiger Phosphor abdestilliert, während Kieselsäure in Form von Silicid zurückbleibt. Ein nicht unbeträchtlicher Teil des Phosphors bleibt im Carbid als Metallphosphid zurück Indessen werden Silicid und Phosphid bei darauffolgender Behandlung mit verdünnter Salzsäure glatt unter Freiwerden von Silicium- und Phosphorwasserstoff zerlegt. Die zurückbleibende Lösung ist frei von diesen Elementen, enthält jedoch nicht unbeträchtliche Mengen von Eisenchlorid. Die mit Salmiak versetzte Lösung wird zur Trockne eingedampft und (nach dem Liebig-Bunsen'schen Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Magnesiumchlorid) Chlorammon abgetrieben. Muthmann, Hofer und Weiss entfernten auch das Eisen aus der neutralen Chloridlöung noch vor Zusatz des Salmiak durch Einleitung eines heissen Ammoniakstromes in die kochende Lösung, bis eine Probe des Filtrates die Reaktion mit Rhodan-Ammonium auf Eisen nicht mehr gab. Auf diese Weise konnte das Eisen in Form von Eisenhydroxyd vollständig abgeschieden werden, wobei nur geringe Mengen von seltenen Erden in dem Niederschlag enthalten waren.

Wenn es sich nun darum handelt, die Metalle der seltenen Erden, insbesondere das Mischmetall, in grösseren Mengen, also in Quantitäten von mehr als 1 Kilo herzustellen, so gestaltet sich die eben beschriebene Methode, besonders das Salmiakabtreiben, zu einer derartig schwierigen, zeitraubenden und kostspieligen, dass es in einem wissenschaftlichen Laboratorium schliesslich nicht mehr möglich ist, die Darstellung der Metalle auf diese Weise in einem so grossen Umfange auszuführen.

Und selbst, wenn man das wasserfreie Chlorid dargestellt hat, ist es immer noch nicht ganz leicht, daraus das Metall

zu gewinnen. Es gehört dazu eine gewisse Kunstfertigkeit, welche sich nur durch fortgesetzte Uebung erlernen, nicht aber beschreiben lässt. In der Technik ist es nach privaten Mitteilungen, mehrfach versucht worden, aus Chloriden die Metalle zu gewinnen, jedoch stets ohne nennenswerten Erfolg. Die Zerfliesslichkeit der Chloride, sowie die heftige Chlorentwicklung, vor welcher man sich kaum schützen kann, gestalten die Elektrolyse zu einer recht unangenehmen Arbeit.

Da nun aber zu umfassenden Versuchen mit Ceritmetallen (z. B. Reduktion von Metalloxyden), sowie zur Untersuchung dieser Metalle selbst ein grösserer Bedarf derselben eintrat, so musste auf Mittel und Wege gesonnen werden, einfachere Methoden zu deren Gewinnung aufzufinden.

Die Fluoride der seltenen Erden haben nun durchgängig die Eigenschaft, in Wasser vollständig unlösl ch zu sein; sie fallen durch Zugabe von Flussfäure oder von Alkalifluoriden selbst aus sauren Lösungen quantitativ aus. Ihre Herstellung ist also so einfach als nur denkbar, und es wurde daher versucht, die seltenen Erdmetalle unter Zuhilfenahme der Fluoride durch Schmelzelektrolyse zu gewinnen. Vorbildlich für derartige Elektrolysen konnte die Darstellung von metallischem Aluminium aus Kryolith und Aluminium-Oxyd sein. Da es sich in der Industrie als praktisch erwies, nicht den reinen Kryolith zu elektrolysieren, sondern ein Gemenge dieses Minerals mit künstlichen Aluminium-Oxyd, so waren auch begründete Aussichten vorhanden, dieses Beispiel auf vorliegenden Fall mit Erfolg anzuwenden. Es liess sich erwarten, dass die zur Elektrolyse von Mischfluorid benötigte Spannung bei Anwendung eines Zusatzes von Ceritoxyden sich beträchtlich erniedrigen liesse, wie dies bei der Aluminiumgewinnung der Fall ist. Bekanntlich benötigt man zur Elektrolyse von Aluminiumoxyd in Kryolith nur etwa 7 Volt, während der Kryolith allein zu seiner Zersetzung etwa 60 Volt erfordert.

Experimenteller Teil.

L. Stockem[1]) hatte im Borchers'schen Laboratorium in Aachen im Jahre 1900 Versuche gemacht, durch Elektrolyse des Chlorides und des Oxydes, letzteres gelöst in Fluoriden, sowohl des Cers selbst als auch des Aluminiums und der Alkalimetalle nach dem Vorbilde des Herault'schen Verfahrens, die betreffenden Metalle darzustellen. Diese Arbeiten, soweit sie die seltenen Erden betreffen, waren ohne jeden positiven Erfolg. Es kann also darüber ohne Weiteres hinweggegangen werden.

Da der Schmelzpunkt des Mischfluorides beträchtlich höher liegt, als jener des Chlorides, so war von vorneherein zu erwarten, dass eine regulinische Metallabscheidung nur bei Anwendung von verhältnismässig hohen kathodischen Stromdichten erhalten werden könne. Dies hat sich auch im Laufe der Untersuchung vollauf bestätigt. Insbesondere gilt es von der Elektrolyse der Fluoride der einzelnen hier in Betracht kommenden Elemente, vor Allem des Lanthan-Fluorids, dessen Schmelzpunkt so hoch liegt, dass in wassergekühlten Oefen regulinisches Metall nicht abgeschieden werden konnte. Wenn die Elektrolyse des Lanthanfluorides im späteren Verlauf dieser Arbeit gänzlich verlassen wurde, so ist dieses hauptsächlich darin begründet, dass bei der Untersuchung des Mischmetalles, welche Muthmann und Weiss inzwischen ausgeführt hatten, festgestellt wurde, dass die Verbrennungswärme des Lanthans und Cers zwar sehr hoch, jedoch beträchtlich niederer ist, als jene des Mischmetalls; dasselbe übertrifft in dieser Beziehung sämtliche bekannten Metalle. Da nun aber gerade in dieser sehr hohen Verbrennungswärme des Mischmetalls sein Hauptwert für Reduktionszwecke liegt, so war es selbstverständlich

[1]) Borchers, Elektrometallurgie, 3. Aufl., S. 167 — Diplomarbeit L. Stockem, eingereicht bei der Prüfungskommission für Elektrochemiker an der K. T. Hochschule Aachen, am 28. Juni 1901. — Diese Arbeit ist nirgends publiziert; auf Wunsch wurde mir eine Dissertation zugesandt: »Studien über die Abscheidung der wichtigeren Alkali- und Erdalkalimetalle aus ihren geschmolzenen Haloidsalzen«. In derselben finden sich jedoch keinerlei Angaben über die Elektrolyse seltener Erden.

praktischer, Mischmetall aus Fluorid herzustellen, als die reinen Elemente. Nicht zu unterschätzen war dabei der Umstand, dass man in diesem Fall auf die Trennung der seltenen Erden in die Bestandteile verzichten konnte, eine Arbeit, welche recht zeitraubend und kostspielig ist.

Zur Ausführung der Versuche wurden zunächst die wassergekühlten Oefen verwendet, sowohl die mit reinem Gleichstrom, als auch die mit Wechselstromheizung. Nach langwierigen Versuchen und nach Sammlung vieler Erfahrungen über das Verhalten der Fluoride konnte allmählich zur Konstruktion anderer Oefen übergangen werden, welche infolge ihrer grösseren Dimensionen gestatteten, auf die Wasserkühlung zu verzichten, und an ihre Stelle Kühlung durch Luft treten zu lassen. Es ist diese letztere Art der Kühlung bedeutend weniger wirksam als die mit Wasser, infolgedessen auch die Temperatur des Ofeninhaltes und der Ofenwandungen eine beträchtlich höhere; der höhere Schmelzpunkt des Fluoridbades macht das wünschenswert. Wenn man aber auf die Wasserkühlung verzichtete, musste man gewärtig sein, dass die geschmolzenen Fluoride mit dem Material der Ofenwände in Reaktion treten könnten; um dies zu vermeiden, musste man nach möglichst widerstandsfähigen Materialien Umschau halten, welche sich den Elektrolyten gegenüber neutral verhielten. Durch Anwendung eines Kunstproduktes, des Acheson-Graphites, über welchen später berichtet werden soll, konnte diese Frage in völlig befriedigender Weise gelöst werden.

Die meisten Versuche wurden in Parallele mit Kryolith und Aluminiumoxyd ausgeführt; insbesondere jede neue Ofenkonstruktion mit diesem billigen und leicht zugänglichen Material erprobt. Ausserdem wurden auch der Vollständigkeit halber Versuche in grösserem Massstabe mit Chloriden, Oxychloriden und Chlorid- und Oxydgemischen ausgeführt. Eine wichtige Rolle bei Ausführung all derartiger Arbeiten spielen immer die Materialien, welche die Strom-Zu- und -Ableitung vermitteln, und es wurden auch in dieser Beziehung verschiedenerlei Arten von Kohle als Anoden und Kathoden verwendet.

I. Versuche mit Lanthanfluorid.

Das zu den nachfolgend beschriebenen Versuchen benützte Lanthanfluorid war von Dr. G. P. Drossbach & Cie. in Freiberg (in Sachsen) bezogen. Das angewandte Oxyd war im hiesigen Laboratorium hergestellt aus Lanthanmagnesiumdoppelnitrat

$$La_2 (NO_3)_6 + 3\ Mg (NO_3)_2 + 12\ Wasser,$$

welches bei der fraktionierten Krystallisation von Magnesiumdoppelnitraten der seltenen Erden abfällt. Das Lanthanfluorid war nach Mitteilung des inzwischen leider verstorbenen Herrn Dr. Drossbach in der Weise hergestellt worden, dass zu einer salzsauren Lanthanfluoridlösung reine Fluorwasserstoffsäure gesetzt und nach dem Abgiessen der übrigen Flüssigkeit sogleich in der zur Fällung benützten Bleischale zur Trockne abgedampft wurde. Diese Darstellungsweise macht es erklärlich, dass die der Bleischale anliegenden Teile des Fluorides nicht unerhebliche Mengen von Bleifluorid aufnahmen.

Analyse von Lanthanfluorid. Zur Bestimmung des Lanthans und Bleies wurde zunächst versucht, das Fluorid durch längeres Kochen mit Sodalösung aufzuschliessen; dies gelingt jedoch nur unvollständig. Auch Schmelzen des Fluorides mit Natrium-Kaliumcarbonat führte zu keinem besseren Resultate. Eine vollständige Aufschliessung findet indessen statt, wenn man das Fluorid mit koncentrierter Schwefelsäure erhitzt und auf dem Sandbade die überschüssige Säure abraucht. Diese letztere Massnahme ist notwendig, wenn man vermeiden will, dass beim Verdünnen mit Wasser infolge Erhitzung (über 30 Grad) eine Abscheidung von unlöslich basischem Lanthansulfat stattfindet; selbst bei Anwendung von Eiskühlung lässt sich diese Abscheidung nicht vollständig verhindern. Der Rückstand wird in Wasser vollständig gelöst, wozu nicht viel Flüssigkeit nötig ist, da nur geringe Mengen von Bleisulfat vorhanden sind. Das Blei wird als Sulfid gefällt und nach bekannter Methode als Sulfat bestimmt. Lanthan wird sodann als Oxalat aus fast neutraler Lösung gefällt, auf dem Gebläse verglüht, nochmals in Salzsäure gelöst und durch Verglühen des nunmehr schwefelsäurefreien Oxalates in Form

von Oxyd zur Wägung gebracht. Das Fluor wurde nach der Methode Daniel[1]) bestimmt.

Es wurde gefunden:

Lanthan	66.77%
Fluor .	28.12%
Blei . .	2.99%
Wasser	1.19%
	99.07%

Elektrolyse von Lanthanfluorid allein. Zu diesem Zweck wurde ein mit Wasser gekühlter Kupferofen verwendet, wie ihn Muthmann, Hofer und Weiss schon früher ausführlich beschrieben haben. Derselbe war nach unten etwas konisch verjüngt, der obere Durchmesser war 30 mm. Dem Ofen wurden so kleine Dimensionen gegeben, um sowohl an Material zu sparen, als auch wegen des hohen Schmelzpunktes des Lanthanfluorides, da natürlich eine möglichst grosse Ausnützung der vorhandenen elektrischen Energien angestrebt werden musste, um den Elektrolyten in schmelzflüssigem Zustande zu erhalten. Die Anode war ein Kohlestab gebräuchlicher Art von 16 mm Durchmesser. Als Kathode diente ein Kohlestäbchen von 3 bezw. 6 mm Durchmesser, welches in einem Stahlstift mit Hilfe eines Kittes von Kohle mit Syrup eingekittet war. Der Stahlstift von 8 mm Durchmesser war mit Asbestschnur in den ungekühlten, cylindrischen Teil des Ofens isoliert eingesetzt. Die hier beschriebene Anordnung ist genau dieselbe, wie sie zu dem Zwecke der Darstellung der hochschmelzenden Metalle Praseodym, Neodym[2]) und Samarium von Muthmann und Weiss[3]) angewendet wurde Im Hinblick auf den hohen Schmelzpunkt des Lanthanmetalles (810°) und seines Fluorides erscheint die Wahl dieser Versuchsanordnung gerechtfertigt.

Das Einschmelzen des Lanthanfluorides wurde mit 40—50 Amp. bei 10 Volt betätigt. Die Masse kam nur recht schwer in einen gleichmässigen Fluss, da die Abkühlung durch

[1]) Z. f. anorg. Chemie 38, 257. Es sei mir gestattet an dieser Stelle Herrn Dr. Daniel bestens für Ueberlassung der Apparate zu danken.

[2]) Annal. 331, 20—23.

[3]) Neodym 840°, Praseodym 940°, Samarium über 1300°.

den wassergekühlten Mantel eine sehr beträchtliche war. Es konnte schliesslich überhaupt nur ein enger Kanal geschmolzenen Fluorides erzeugt werden, der den Stromübergang zwischen den Elektroden vermittelte. Wurde nun versucht, durch Anwendung einer höheren Stromstärke, bis ca. 100 Amp., die Menge des Schmelzflusses zu vergrössern, so trat an der Kathode eine so starke Ueberhitzung ein, dass dieselbe teilweise in Pulver zerfiel, mit dem Elektrolyt reagierte und carbidhaltige Substanzen bildete. Die Masse war dadurch so schwer schmelzbar geworden, dass es selbst durch Anwendung ziemlich hoher Spannungen (von 40—60 Volt) nicht mehr möglich wurde, einen Schmelzfluss zu erreichen; schliesslich reagierte auch noch infolge starker Ueberhitzung die Anode, zerbröckelte und verunreinigte den Elektrolyt noch mehr.

Dieser Versuch, der lediglich angestellt wurde, um das Verhalten des Lanthanfluorides bei der Elektrolyse zu studieren, zeigte, wie zu erwarten war, dass das Lanthanfluorid für sich allein gänzlich ungeeignet ist zur Elektrolyse, da es in geschmolzenem Zustande die Anoden-Kohle nicht benetzt, sodass an dieser Stelle sich ein sehr hoher Uebergangswiderstand vorfindet, zu dessen Ueberwindung eben auch eine hohe Spannung nötig ist.

Dieser Versuch lehrt also deutlich, dass es zur Elektrolyse des Lanthanfluorides bei Anwendung der beschriebenen Apparatur nötig ist, Zusätze zum Elektrolyten zu machen, welche ein Benetzen der Anoden bewirken und somit gestatten, mit niederer Spannung zu arbeiten.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt auch der Kryolith bei seiner Elektrolyse. Um denselben zu zersetzen, benötigt man eine Spannung von etwa 60 Volt. Die Technik hat nun durch Zusatz von Aluminiumoxyd zu geschmolzenem Kryolith ein ausserordentlich bequemes Mittel gefunden, eine Anwendung derartig hoher Spannungen zu umgehen, so zwar, dass dieselbe auf 7—9 Volt herabsinkt. Es ist hierdurch also eine sehr bedeutende Energieersparnis möglich. Bei den Kryolith-aluminiumoxyd-Elektrolysen wird nun aber nur das Aluminiumoxyd zerlegt, während der Kryolith als Lösungsmittel für letzteres dient. Mit sinkendem Gehalt an Aluminiumoxyd ist

ein Ansteigen der Spannung verbunden; damit hat man also jederzeit ein Anzeichen, ob und wann Aluminiumoxyd nachzutragen ist.

Elektrolyse von Lanthanfluorid und Lanthanoxyd. Es lag nun in Erkenntnis der beim Kryolith geschilderten Verhältnisse der Gedanke nahe, einen analogen Versuch mit Lanthanfluorid und Lanthanoxyd anzustellen.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei Lanthanfluorid allein. Es wurde zunächst reines Lanthanfluorid eingeschmolzen und dann, sobald etwas Material geschmolzen war, etwas Lanthanoxyd eingetragen; dasselbe löst sich leicht in geschmolzenem Lanthanfluorid auf. Enthält der Schmelzfluss nicht genügende Mengen des Oxydes, dann ist die Badspannuug immer noch eine sehr beträchtliche und die Anode wird noch nicht vom Schmelzfluss benetzt. Ist anderseits aber der Gehalt der Schmelze an Lanthanoxyd ein zu hoher, so wird der Schmelzpunkt des Elektrolyten sehr hoch hinaufgetrieben; die Schmelze wird nur zähflüssig und breiartig. Es kommt sogar häufig vor, dass die Schmelze fast erstarrt; dadurch wird dann die Leitfähigkeit derartig herabgemindert, dass eine weitere Elektrolyse nicht mehr möglich ist.

Es ist, wie man daraus schon ersehen kann, erforderlich, den richtigen Oxydgehalt der Schmelze möglichst genau aufrecht zu erhalten. Um dieses günstige Verhältnis zu ermitteln, ist es am praktischsten, zunächst einen grösseren, gleichmässigen Schmelzfluss von Lanthanfluorid zu erzeugen und nunmehr Lanthanoxyd in kleinen Portionen allmählich einzutragen, bis plötzlich ein heftiger Spannungsabfall von 40 auf 8 Volt und Benetzen der Anode erfolgt; damit ist zugleich ein entsprechendes Ansteigen der Stromstärke auf das 3—4fache zu konstatieren — den gleichen Vorschaltwiderstand natürlich vorausgesetzt. Zu einer ordnungsgemässen Elektrolyse ist es ausserdem nötig, dass die Anoden- und Kathoden-Stromdichte die geeignete ist, und dass die Gesamtstrommenge der Masse des Elektrolyten angepasst ist; ist die Gesamtstrommenge zu gering, so tritt ein allmähliches Erstarren des Elektrolyten ein. Im entgegengesetzten Falle findet eine Ueberhitzung statt, eine Er-

scheinung, deren Folgen die vorhergehenden Versuche bereits erkennen lassen. Mehrere Versuche, in der einen oder anderen Richtung liessen bald erkennen, dass die Erfüllung all dieser Anforderungen in den kleinen Oefen unmöglich ist.

Der hohe Schmelzpunkt der Fluoride sowie die durch die Wasserkühlung veranlasste Krustenbildung im Elektrolyten waren der Hauptsache nach die Ursache, weshalb die Versuche zu einem negativen Resultate führen mussten. Jedenfalls aber hatten sie gezeigt, dass die Elektrolyse eines Gemisches von Lanthanoxyd und Lanthanfluorid im Bereich der Möglichkeit liegt.

Wenn man nun den Schmelzpunkt des Elektrolyten durch Zusätze herabdrückte, dann müsste man erwarten, dass die Krustenbildung verhindert würde, und dass die kathodische Stromdichte, viel weniger beeinflusst von der Wasserkühlung, nach Belieben geregelt werden könnte.

Elektrolyse von Lanthanfluorid und Lanthanoxyd mit Zusätzen. Leichtschmelzende Zusätze hätten auch den Vorteil gehabt, dass man sich den bereits aus der technischen Litteratur wohl bekannten Verhältnissen des Kryolithes näherte. Es wurden zunächst Versuche mit Zusatz von Kaliumfluorid gemacht und zwar in der Weise, dass man während des Einschmelzens nach Bedarf Kaliumfluorid aufstreute. Die Wirkung war sofort ersichtlich; der Schmelzpunkt des Elektrolyten war bedeutend niedriger, es konnte mit Leichtigkeit ein gleichmässiger Schmelzfluss erzielt werden. Bei der darauffolgenden Elektrolyse wurde nach Eintragen von Oxyd Benetzung der Anode erreicht, was zur Folge hatte, dass ein Spannungsabfall und beträchtliches Ansteigen der Stromstärke eintrat. Nach wenigen Minuten indessen schon bemerkte man an der Anode ein Aufleuchten; später traten Metallkügelchen an die Oberfläche und verbrannten mit violettem Lichte; schliesslich erfolgte sogar eine Explosion, der noch weitere nachfolgten unter heftigem Umherschleudern der geschmolzenen Masse. Diese Erscheinungen sind auf die Abscheidung metallischen Kaliums an der Kathode zurückzuführen. Kaliummetall steigt infolge seines niederen spezifischen Gewichtes an die Oberfläche, wo es verbrennt; es tritt aber auch der Fall ein,

dass bei hoher Stromstärke beträchtliche Mengen von Metall abgeschieden werden, die an der Kathode längere Zeit haften bleiben und sich zu Kugeln vereinigen, welche in Dampf verwandelt werden, wenn infolge Nichtbenetzens eine Ueberhitzung des Bades eintritt, (Siedepunkt von Kalium 667 Grad). Der fast momentan entstandene Kaliumdampf schleudert nun das Schmelzgut bei seinem Entweichen aus dem Tiegel heraus.

Es scheint demnach die Zersetzungsspannung des Kaliumfluorides eine niedrigere zu sein, als die des Lanthanfluorides bezw. Oxydes.

Ein ganz analoges Ergebnis lieferte ein Versuch, bei welchem statt Kaliumfluorid Calciumfluorid angewendet wurde. Der Flussfpat gibt mit Lanthanfluorid eine gleichmässige Schmelze von gleichfalls niedrigerem Schmelzpunkte als reines Lanthanfluorid; die Lösefähigkeit für Lanthanoxyd wird durch diesen Zusatz in keiner Weise beeinträchtigt. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bisher; der Elektrolyt benetzte die Anode gut, jedoch traten im Verlauf der Elektrolyse keine störenden Erscheinungen durch Heraufsteigen von Calciummetall (spezifisches Gewicht 1,5) auf, wiewohl das spezifische Gewicht desselben ebenfalls kleiner ist als dasjenige des Schmelzflusses. Es ist dies auf die grosse Legierungsfähigkeit von Calcium mit Lanthan zurückzuführen, und man erhält in der Tat ein Metall, das aus beiden Elementen besteht. Die Metallabscheidung findet in schöner regulinischer Form statt. Bei der Elektrolyse betrug die Stromstärke 70 Amp. bei 7 Volt.

Im Anschluss hieran sei noch einiger Versuche Erwähnung getan, bei welchen Kryolith als Flussmittel für Lanthanoxyd zur Verwendung kam; noch während der Einschmelzperiode hatte schon eine derart heftige Zersetzung der Elektroden stattgefunden, dass von einer Elektrolyse gar keine Rede sein konnte. Bei einem gleichen Versuch, der in einem etwas grösseren Ofen mit einer Kathode von 11 mm Durchmesser ausgeführt wurde, traten die gleichen Misshelligkeiten auf, ein Beweis dafür, dass die Ursache der Zerstörung der Kathoden nicht ausschliesslich auf zu grosse Kathodenstromdichte bezw. Ueberhitzung an der Kathode zurückzuführen war. Auch bei der Elektrolyse von Kryolith allein kann man häufig beob-

achten, dass ohne erkennbare Ursache ein plötzlicher Zerfall der Kathodenkohle zu Pulver stattfindet. Wird dagegen dem Kryolithbad Oxyd zugesetzt, so findet niemals eine derartige unangenehme Störung des Prozesses statt; es dürfte dieses missliche Verhalten wohl nur auf die übermässig hohe Spannung (bis 60 Volt) des reinen Fluoridbades zurückzuführen sein, ein weiterer Grund dafür, dass zur Elektrolyse von Fluoriden nur oxydhaltige Gemische brauchbar sind.

Wie man sieht, haben die bisherigen Versuche nicht zu dem gewünschten Ziele, nämlich der Darstellung reinen metallischen Lanthans geführt, sie hatten aber gezeigt, dass es ausser der Regulierung der Schmelzbarkeit mit Hilfe von Zusätzen und der Benetzungsfähigkeit durch Lanthanoxyd noch nicht möglich war, einen elektrolytischen Prozess in ruhige Bahnen zu leiten, und es muss dies vor allem auf die in Anbetracht der ausserordentlich kleinen Dimensionen des Ofens zu kräftig wirkende Wasserkühlung zurückgeführt werden, welche immer noch feste Krusten im Elektrolyten zur Ablagerung brachte. Es musste daher mit grösseren Oefen gearbeitet werden. Die Kostspieligkeit des bisher verwendeten Materials liessen es wünschenswert erscheinen, die Vorversuche in grösserem Massstabe mit billigerem Material auszuführen. Es trat auch insofern eine Aenderung des Arbeitsprogrammes ein, als inzwischen durch die Bestimmung der Verbrennungswärme des Mischmetalles festgestellt worden war, dass dieselbe viel grösser ist, als die der einzelnen Komponenten desselben, und es sollte daher in Zukunft nur noch Mischmetall aus Mischfluoriden und Mischoxyden dargestellt werden. Die Kryolithaluminiumoxydversuche sollten lediglich als Vorversuche dienen.

II. Versuche zur Darstellung von Aluminium.

Muthmann, Hofer und Weiss[1]) beschrieben bereits ausführlich einen Versuch zur Darstellung von Aluminium in einem mit Wechselstrom geheizten Ofen durch Elektrolyse von Kryolith. Wesentlich an diesem Versuch ist vor allem, wie schon öfters erwähnt, die ausserordentlich hohe Spannung,

[1]) Liebigs Annal. 320, 231.

bei welcher der Prozess verläuft; sie beträgt nämlich 60—65 Volt.

In demselben Ofen wurde nun zunächst der Einfluss von Aluminiumoxyd auf Kryolith studiert. Das Einschmelzen wurde mit 40 Amp. bei 8—10 Volt Spannung Gleichstrom bestätigt; im Wechselstromkreis betrug die Stromstärke 50 Amp. Nachdem ein umfangreicher Fluss erzeugt worden war, wurde feingepulvertes Aluminiumoxyd[1]) eingetragen, wie solches auch in der Tecknik zu gleichem Zwecke verwendet wird. Schon ganz geringe Mengen des Oxydes veranlassten ein rapides Herabsinken der Spannung auf 8—9 Volt und ein Emporschnellen der Stromstärke auf 100 Amp., während in der Hochspannungsperiode die Spannung mindestens 30—40 Volt und die Stromstärke 5—10 Amp. betrug. Die Anode wurde vorzüglich benetzt und es entwich Kohlenoxydgas in grossen Mengen, welches an der Oberfläche verbrannte. Bekanntlich wird ja bei solchen Elektrolysen nur das Oxyd zerlegt und zwar in der Weise, dass das Metall sich an der Kathode abscheidet, während der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff der Anode reagiert unter Bildung von Kohlenoxyd. Wird der normale Oxydgehalt stets eingehalten, so ist der Schmelzpunkt des Bades ein so hoher, dass bei den Stromstärken, welche zur Verfügung standen, nämlich 125 Amp., ein teilweises, manchmal auch völliges Einfrieren der Schmelze eintrat. Diesem Uebelstande kann dadurch begegnet werden, dass man durch Heben der Anode das Benetzen verhindert und eine Spannung von etwa 60 Volt erzeugt, wodurch die Masse des Elektrolyten wieder in gleichmässigen Fluss kommt; durch Senken der Anode kann wieder Benetzung hervorgerufen und die Elektrolyse solange fortgesetzt werden, bis die Abkühlung des Elektrolyten von neuem eintritt. Der beschriebene Vorgang zur Erhitzung der Schmelze kann beliebig oft wiederholt werden.

Einfacher wäre es gewesen, dem Uebelstande durch Aufwand grösserer Strommengen zu begegnen; man hätte hiezu schätzungsweise 300 Amp. benötigt. Die maschinellen Ein-

[1]) Die Tonerde wurde von der Firma Bergius, Goldschmieden bei Breslau bezogen und ist für diese Versuche sehr geeignet.

richtungen des hiesigen Laboratoriums lassen leider eine derartige Steigerung der Stromstärke (über 125 Amp) nicht zu.

Da dieser und die folgenden Versuche aus verchiedenen Gründen nicht einwandfrei durchgeführt werden konnten, so hatte es gar keinen Zweck, dieselben in Hinsicht auf Oekonomie bezw. Stromausbeuten und Reinheit des erhaltenen Metalles zahlenmässig zu verfolgen. Die im nachfolgenden beschriebenen Versuche zur Darstellung des Aluminiums hatten vielmehr, wie bereits erwähnt, in erster Linie den Zweck, geeignete Apparate für die Elektrolyse des Mischfluorides herauszufinden.

Da bei Verwendung einer einzigen Anode, wie aus dem vorigen Versuch hervorgeht, der Schmelzfluss an der Oberfläche erstarrt, so wurde beim nächsten durch Anwendung mehrerer Anoden eine gleichmässigere Verteilung der zugeführten Stromwärme auf die ganze Oberfläche des Bades angestrebt. Zu diesem Zwecke wurden drei Kohlenstäbe verwendet von 16 mm Durchmesser, welche in einem gemeinschaftlichen Messinghalter eingeklemmt wurden. Der Elektrolysierapparat war im Uebrigen wie oben, also ein Wechselstromofen. Der dreiteilige Anodenhalter ist in Fig. 1 Tafel I abgebildet; derselbe ist so eingerichtet, dass durch Zwischenschieben verschieden dicker Platten die Entfernung der beiden aussenliegenden Kohlenstifte verändert werden kann. Die Kathode bestand aus einem 30 mm dicken Kohlenstab, auf dessen Ende eine Kohleplatte (von 40×60 mm) durch Vermittlung eines auf den Kohlenstab angedrehten Zapfens aufgekittet war.

Das Resultat dieses Versuches war nicht den Erwartungen entsprechend. Es bildeten sich an der Oberfläche der Schmelze um die einzelnen Anoden herum geschmolzene Partien, während die von den Anoden weiter entfernten Teile, also gegen den wassergekühlten Mantel zu, fest blieben. Sehr unangenehm wurde auch der Umstand empfunden, dass beim Einschmelzen mit einem Glühstäbchen (auf der mittleren Anode), dessen man sich unbedingt bedienen musste, von Anfang an schon ein sehr bedeutendes Verblasen dieser Kohle stattfindet, ein Uebelstand, der sich noch fühlbarer machte, als nach Entfernung des Glühstäbchens mit hoher Spannung weitergearbeitet werden

musste. Die mittlere Kohle nämlich kommt zum Glühen, es tritt ein Zerfall in Pulver ein, welches, wie früher bemerkt, den Schmelzfluss verunreinigt. Die Folge hievon ist eine Verkürzung der mittleren Anode, was eine ungleichmässige Beanspruchung bei der späteren Elektrolyse bedingt.

Wenn man nun versuchte, die kathodische Stromdichte zu erhöhen, so durfte erwartet werden, dass die Temperatur des Bades ansteigen würde. Der starken Korrossion der Anoden, besonders der mittleren, konnte durch Verwendung von Stäben aus bester Retortengraphitkohle entgegengetreten werden. Wenngleich dieses Material den Erwartungen entsprach, so war trotzdem, selbst bei einer kathodischen Stromdichte von ca. 8 Amp. pro qucm, der gerügte Uebelstand noch vorhanden, womit bewiesen war, dass an dem ungünstigen Verlauf der Elektrolysen von aluminiumoxydhaltigen Kryolithschmelzen die geringe verfügbare Stromstärke von maximal 125 Amp. die Schuld trug.

Da ergiebigere Stromquellen einstweilen nicht zur Verfügung standen, so blieb nur übrig, auf die Wasserkühlung der Oefen zu verzichten. Bedenkt man, dass zur Kühlung ca. 4 Liter Wasser pro Minute nötig sind, die eine Temperatursteigerung um 30 Grad erfahren, und dass eine Watt-Sekunde = 0,24 Gramm-Calorien entspricht, so ergibt sich ein durch das Wasser abgeführter Energieverlust von 480 Watt-Sekunden, welcher Betrag etwa den dritten Teil der zugeführten Stromenergie ausmacht (10 Volt 120 Amp.). Verzichtet man auf die Wasserkühlung, so gewinnt man natürlich durch Luftkühlung bezw. durch Einbauen des Ofens in Sand ein bedeutendes Energiequantum, welches dem Elektrolyten zu Gute kommt. Von diesen Erwägungen ausgehend wurden die nächsten Versuche ausgeführt.

Wenn trotz der mit dieser neuen Anordnung erreichten höheren Temperatur des Bades die Resultate noch recht zu wünschen übrig liessen, so lag dies vor allem an der Unzulänglichkeit der vorhandenen Stromstärke, sowie an den zu geringen Stromdichten, weil zu diesen Versuchen Oefen verwendet werden mussten, welche ein beträchtlich grösseres Volumen als die grössten wassergekühlten Wechselstromöfen hatten.

Zur Anstellung von Vorversuchen wurde eine möglichst einfache Vorrichtung gewählt. Der Ofen wurde aus einem Stück Schwarzblech durch Aufbiegen der Ränder in Form eines oben offenen Parallelepipedes hergestellt; um die Seitenwände vor Einwirkung des Schmelzflusses zu schützen, wurden dieselben mit Platten von Retortenkohle ausgekleidet. Laschen, welche an den Seitenwänden hervorragten, gestatteten durch Umbiegen die Kohlenplatten festzuhalten. Der so gebildete Tiegel war seinem ganzen Umfange nach Kathode; als Anode wurden auch hier wieder 3 Kohlenstäbe von 16 mm Durchmesser, welche in dem schon früher erwähnten Messinghalter eingeklemmt waren, verwendet. Elektrolysiert wurde Kryolith mit Aluminiumoxyd. Der Ofen war in Chamottesand eingebaut. Die Temperatur im Ofen war wie erwartet, um mindestens 150 Grad höher als bei wassergekühlten Oefen, die Schmelze infolgedessen etwas dünnflüssiger als sonst. Die Anoden wurden sehr gut benetzt. Dass Resultat dieser Schmelze war ein kompakter Aluminiumregulus.

Da sich diese Art von Oefen recht gut bewährt hatte, so wurde dieses System auch künftighin beibehalten, nur war es wünschenswert, an Stelle des dünnen Schwarzbleches ein kräftigeres und massiveres Material zu verwenden und ausserdem den Ofen so einzurichten, dass man ihn auf möglichst rasche und bequeme Art montieren und zerlegen konnte.

Der Ofen in dieser neuen Ausführung ist in Tafel 1 Fig. I gezeichnet, dort jedoch mit einer Vorrichtung für isolierte Kathode; er besteht demnach nur aus einer rechteckigen, glatten Bodenplatte, auf welche mit Hilfe von Klammern vier Seitenwände aufgekeilt werden konnten. Die Wände haben eine Stärke von 10 mm, der lichte Raum des Ofens ist 90 mm breit, 110 mm lang und 100 mm hoch. Die Stromzuführung war oben an einer der Klammern mit einer Schraube und Lasche bewerkstelligt. Die in diesem Ofen ausgeführten Kryolith-Aluminiumoxydschmelzen, bei welchen die Anoden wie im vorigen Falle konstruirt waren, verliefen ebenso, wie dort angegeben. Wie ersichtlich, fungiert der eiserne Ofen mit seiner ganzen Innenfläche als Kathode. Elektrolyte, welche sich bei hoher Temperatur zersetzen, oder die mit Wasser-

dampf Salzsäure oder ähnliche Gase liefern, oder endlich solche, die im Schmelzfluss gelöste Gase, insbesondere Chlor, enthalten, greifen natürlich die eisernen Ofenwände etwas an, insbesondere aber tun sie das dann stark, wenn bei sehr hoher Temperatur gearbeitet wird, weil unter diesen Umständen an den Wänden kein schützendes, ungeschmolzenes Material vorhanden ist. Man kann sich dann in der Weise helfen, dass man die Seitenwände innen mit Kohleplatten auskleidet; dieselben vermitteln die Stromleitung vollkommen genügend und gewähren einen ausreichenden Schutz gegen den Eisenmantel. Ausserdem werden sie vom Elektrolyten selbst bei sehr hoher Temperatur kaum angegriffen und haben den nicht zu unterschätzenden Vorzug, dass sie die Wärmeleitung nach aussen vermindern.

Da nun bei der oben erwähnten Anordnung die wirksame Anodenoberfläche nach aufwärts ziemlich begrenzt war, so folgt daraus, dass in diesem Ofen das Verhältnis von Kathodenstromdichte zu Anodenstromdichte nicht sehr variabel ist.

In der Technik verwendet man Oefen[1]), bei welchen dieses Verhältnis (1 : 6 Kathode zu Anode) ist. Ein derartiges Verhältnis ist in dem besprochenen Ofen bei richtiger Wahl der Anode leicht erreichbar. Wenn nun aber die Kathodenstromdichte aus irgend einem Grunde grösser sein muss, dann hat man zwei Möglichkeiten, dies zu erreichen. Die eine wäre diejenige, dass man dafür Sorge trägt, dass die Seitenwände durch Ablagerung von ungeschmolzenem, nicht leitenden Material ausser Kontakt mit dem Schmelzflusse stehen, sodass nur die Bodenfläche oder auch nur ein Teil derselben als wirksam in Betracht kommt. Um diesen Zustand zu erreichen, hätte man den Ofen viel weiter machen müssen; damit wäre ein bedeutend grösserer Verbrauch an Schmelzgut eingetreten, was bei der Elektrolyse von wertvollen Materialien, wie seltenen Erden, sehr ins Gewicht fällt; dieser Weg schien als nicht der geeignete und er wurde deshalb auch nicht beschritten. Der andere Ausweg war der, dass man das eiserne Gefäss *nicht* als Kathode, sondern zur Stromzuführung eine besondere Vorrichtung verwendete, welche von der eisernen Platte isoliert

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1903/360.

war. Diese Anordnung ist aus Fig. 1 Tafel I ersichtlich. Die Stromzuführung am Boden geschieht mit Hilfe eines eisernen Bolzens, welcher durch einen Porzellanring in die eiserne Bodenplatte isoliert eingefügt ist. Auf den eisernen Bolzen kann eine Kathode aufgeschraubt werden, deren Dimensionen nach Belieben geändert werden können; selbstverständlich kann man derartige Kathoden aus verschiedenem Material herstellen, wie es eben gerade der Versuch erfordert, also vollkommen unabhängig von dem Material des Gefässes. Ist der Porzellanring dick genug, so erreicht man hiemit eine vollkommene Isolierung der Kathode, insbesondere, wenn man den Boden des Schmelzgefässes um die Kathode herum mit einer Schichte festgestampfter Oxyde belegt. Die Anwendung einer isolierten Kathode ist nichts Neues; man findet Beschreibungen derartig konstruierter Oefen in einer Abhandlung von Minet[1]. Die Anordnung ist im Uebrigen aus der Zeichnung, besonders aus dem Schnitt Figur 2, Tafel I genau ersichtlich.

In dem beschriebenen Ofen wurden mehrere Elektrolysen von Aluminiumoxyd und Kryolith mit gutem Erfolg ausgeführt. Es wurde dabei insbesondere das Verhältnis von Anoden- zu Kathodenstromdichte in weiten Grenzen variirt. Es möge der Vollständigkeit halber einer dieser Versuche hier kurz beschrieben werden. Die Anode war ein Stab aus Retortengraphit von 45 mm Breite, 15 mm Dicke und 200 mm Länge. Die Tauchtiefe betrug 40 mm, die benetzte Oberfläche 5475 qumm. Als Kathode kam eine schmiedeiserne Platte von 50 mm Breite, 100 mm Länge und 5 mm Dicke zur Verwendung; sie war direkt auf den Bolzen aufgeschraubt. Die wirksame Kathodoberfläche betrug 5000 qumm, es war also das Verhältnis der anodischen zur kathodischen Stromdichte etwa wie 1 : 1,1. Die Stromstärke betrug 120 Amp., die Badspannnng während der Benetzung, d. h. der Elektrolysierperiode 9 Volt. Bei richtigem Verlauf der Elektrolyse konnte zwischen der Anode und den Ofenwänden nur ein Spannungsabfall von 0,4 Volt nachgewiesen werden. Die Ofenwände waren also an der Stromleitung und der Elektrolyse

[1]) Adolphe Minet, elektrochemische Zeitschrift 1903-1904, S. 56 u. flg.

wahrscheinlich nicht beteiligt. Die Temperatur des geschmolzenen Elektrolyten betrug, in der Nähe der Anode und nahe der Oberfläche gemessen, etwa 920 Grad. Diese Temperatur entspricht auch den Erfahrungen der Technik; man hat nämlich in der Praxis gefunden, dass die Temperatur des Bades nicht viel höher als die des Schmelzpunktes des Aluminiums (654 Grad) sein soll. Bei Aufwendung einer Energie von 300 Ampèrestunden wurden 67 Gramm regulinisches Aluminium erhalten, was einer Stromausbeute von 67% entspricht.

Zum Schlusse wurde noch ein grosser Versuch zur Herstellung von Aluminium ausgeführt und zwar in einem Ofen, dessen Konstruktion sich erst durch die weiteren Versuche mit Mischfluorid ergab. Der hier zu beschreibende Versuch mit Aluminium wurde daher nicht im Anschluss an die bisher beschriebenen ausgeführt, sondern hatte nur den Zweck, die Brauchbarkeit des erwähnten Ofens (siehe Tafel 2) festzustellen. Dem Wesen nach ist dieser Ofen weiter nichts, als ein aus 5 Graphitplatten zusammengefügter viereckiger Kasten, welcher zugleich als Kathode dient. Die Anode war ein Bündel von 5 Kohlenplatten, die durch Metallzwischenlagen von einander getrennt waren. (50 mm Breite, 13 mm Dicke und 300 mm Länge). Die Elektrolyse wurde im städtischen Elektrizitätswerk ausgeführt. Das Einschmelzen geschah bei 2000 Amp. und 5 Volt Spannung. Die durchschnittliche Stromstärke bei der Elektrolyse betrug 1000 Amp.; wurde dieselbe erhöht, so trat eine Ueberhitzung des Bades ein. Im Uebrigen verlief die Elektrolyse ausserordentlich ruhig, die Spannung von 9 Volt schwankte kaum um einige Zehntel.

Da F. Haber und Geipert[1]) derartige Versuche in kleinem Massftabe schon früher mit grösster Sorgfalt und unter Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse ausgeführt hatten, so erschien es überflüssig, dies nochmals zu wiederholen. Die verhältnismässig hohe Spannung von 9 Volt (die Technik benötigt jetzt nur noch 7) ist zum grossen Teil darauf zurückzuführen, dass die Wärmeisolation des Ofens eine ungenügende war. Bei später folgenden Versuchen mit Mischfluorid wurden die Ofenwände durch Chamotteplatten geschützt und es konnte

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie 1902, S. 1.

die Spannung auf 7 Volt herabgedrückt werden. Das Interessanteste an diesem Versuch war das Ergebnis, dass das erhaltene Aluminium in einem einzigen kompakten Regulus, auf der Platte sitzend, erhalten wurde. Derselbe wog 900 gr. Das bedeutet bei einem Stromaufwand von 3500 Ampèrestunden eine Ausbeute von 76%.

Die bisher ausgeführten Versuche hatten dargetan — der zuletzt ausgeführte natürlich ausgeschlossen — dass bei verhältnismässig geringen Stromstärken (maximal 125 Amp.), wie sie im hiesigen Laboratorium leider nur verfügbar sind, wassergekühlte Oefen besonders bei der Elektrolyse grösserer Substanzmengen nicht mehr vorteilhaft verwendet werden können, weil die Abkühlung des Schmelzflusses eine zu starke ist Es ist sogar ziemlich schwierig, eine gleichmässige Elektrolyse von hochschmelzendem Material in ungekühlten resp. mit Luft gekühlten Oefen auszuführen, weil die Stromstärke verhältnismässig gering ist. Handelt es sich nun darum, Metalle in Mengen von mehr als 1 Kilo und darüber in einer Operation darzustellen, so sind schon dadurch ziemlich grosse Dimensionen des Ofens bedingt. F. Haber und Geipert haben bei den Versuchen zur Darstellung von Aluminium aus Kryolith und Tonerde, welche den technischen Verhältnissen angenähert waren, in einem Ofen von etwa 850 ccm bei 3—400 Amp., 270 gr Aluminium = 100 ccm erhalten. Wollte man nun ein Kilo Mischmetall herstellen, welches einen Raum von ca 140 ccm einnimmt, so müsste der Ofen etwas grösser sein als der von Haber benützte. Ein Raum von etwa 900 ccm müsste hierfür als ausreichend betrachtet werden. Der in Tafel 1, Fig. I gezeichnete Ofen entspricht diesen Anforderungen. Andererseits lassen aber die Versuche Habers erkennen, dass mit einer Stromstärke von 125 Amp. und einem so grossen Ofen Metallmengen von einem Kilo nicht abgeschieden werden können; die Dauer der Elektrolyse hätte man zwar beliebig verlängern können, aber es war unmöglich, mit einer so geringen Stromstärke die Temperatur des ganzen Bades hoch genug zu halten, insbesondere, wenn dasselbe aus reinem Mischfluorid besteht, dessen Schmelzpunkt höher ist, als der des Kryolithes. Wenn es bei diesen Versuchen trotz-

dem gelang, mit 125 Amp. einen genügend heissen Schmelzfluss, wenn auch nicht von sehr grossem Querschnitt zu erreichen, so ist dies vor Allem auf die grosse Kathodenstromdichte zurückzuführen. Für die Darstellung von Aluminium hätte dieselbe nicht so hoch sein müssen; indessen musste man schon bei Beginn der Versuche auf die verschiedenen Schmelzpunkte von Kryolith und Mischfluorid bedacht sein. Für letzteres ist infolge des höheren Schmelzpunktes auch eine höhere Kathodenstromdichte nötig. Es folgt daraus, dass für die Darstellung von grossen Metallmengen die Oefen gross genug waren, dass aber die Stromquellen nicht ausreichten; es musste deshalb nach ergiebigeren Umschau gehalten werden.

Durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Schröter wurde mir die Benützung der im maschinentechnischen Laboratorium der hiesigen Hochschule aufgestellten grossen Dynamomaschine von 400 Amp. bei 130 Volt gestattet. Die hohe Spannung dieser Nebenschlussmaschine, welche sonst für Beleuchtungszwecke dient, machte sich sehr unangenehm bemerkbar, und es war trotz Anwendung eines bedeutend vergrösserten Nebenschlussregulators und eines Vorschaltwiderstandes für 400 Amp. im Hauptstromkreis, welcher 90 Volt vernichten konnte, auf die Dauer unmöglich, mit dieser Stromquelle rationell zu arbeiten. Die Maschine konnte nur während eines Teiles der Sommerferien benützt werden. Die damit ausgeführten Elektrolysen waren also Vorversuche, ehe man zur Verwendung grösserer und zweckentsprechenderer Stromverhältnisse überging.

Herr Baurat Uppenborn, Direktor der städtischen Elektrizitätswerke, hatte dann die Güte, mir eine im Laboratorium vorhandene Niederspannungsmaschine mit Nebenschlussregulator von 3000 Amp. und normal 15 Volt oder 1500 Amp. und 30 Volt zur Verfügung zu stellen. Diese nach den Angaben des Herrn Baurat Uppenborn konstruierte Maschine, welche direkt gekuppelt ist mit einem Motor von 50 PS., hat sich ganz vorzüglich für die Ausführung von Schmelzelektrolysen bei niederer Spannung erwiesen; es ist sogar möglich, mit derselben bei etwa 30 Volt Carbide zu erschmelzen.

Herrn Prof. Schröter, sowie Herrn Baurat Uppenborn bin ich für die liebenswürdige Ueberlassung ihrer Maschinen zu ganz besonderem Danke verpflichtet; haben es die genannten Herren doch ermöglicht, dass diese Arbeit überhaupt zu Ende geführt werden konnte.

III. Elektrolysen von Mischfluoridoxydgemischen.

Nachdem das Verhalten der aluminiumoxydhaltigen Kryolithschmelzen bei verschiedenen Temperaturen und wechselnden Anoden- und Kathodenstromdichten, sowie der Einfluss der Ofenmaterialien auf die Schmelzflüsse studiert, und damit viele Erfahrung gesammelt worden war, konnte daran gegangen werden, die Elektrolyse von ceritoxydhaltigen Mischfluoriden einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Der Gedanke, durch die Elektrolyse von Mischoxyd im Kryolith Ceritmetalle herzustellen, ist nach den bisherigen Versuchen naheliegend. Muthmann, Hofer und Weiss haben diesen Versuch auch schon ausgeführt und dabei eine Legierung von Cer mit Aluminium und Silicium (9,44%) erhalten; das Silicium stammte aus dem Kryolith, welcher zu den Versuchen verwendet worden war. Zweifellos würde die Elektrolyse von siliciumoxydfreiem Kryolith, in welchem Mischoxyd aufgelöst ist, eine reine Legierung von Mischmetall mit Aluminium ergeben; dieselbe hat infolge des Mischmetallgehaltes eine sehr hohe Verbrennungswärme. Die Versuche von Muthmann, Hofer und Weiss wurden bei einer Spannung von 60 Volt ausgeführt; erst nach längerer Zeit, nachdem sich schon beträchtliche Mengen von Aluminium abgeschieden haben mussten, wurde mit dem Eintragen von Mischoxyd begonnen. Dabei sank die Spannung auf etwa 10 Volt herab und es fand von nun an eine Zerlegung des Mischoxydes statt. Das Metall, welches sich hiebei abschied, legierte sich mit dem Aluminium und lieferte die bereits oben erwähnte Legierung. (32,94% Aluminium, 41,81% Cer etc., 15,43% Eisen, 9,44% Silicium). Die Art und Weise der Ausführung des Versuches gestattete also nicht, zu entscheiden, ob in der oxydhaltigen Schmelze lediglich das Mischoxyd der Elektrolyse unterworfen war, oder ob das abgeschiedene Cer reduzierend auf den

Kryolith unter Abscheidung von Aluminium eingewirkt hatte.

Unter den vorerwähnten Umständen musste also eine Legierung von Aluminium mit Cer erhalten werden. Die Verunreinigungen von Silicium und Eisen sind nur bedingt durch Verwendung eines unreinen Kryolithes, sowie einer Eisenkathode, können also vermieden werden. Wenn nun aber der Versuch in der Art ausgeführt worden wäre, dass schon von Beginn der Elektrolyse an ein Gemisch von Ceritoxyden und Kryolith vorhanden gewesen wäre, so hätte diese Frage entschieden werden können.

Um dies nachzuweisen, wurde ein Versuch in einem cylindrischen Ofen (100 mm Durchmesser und 180 mm Höhe) ausgeführt. Da zu diesem Versuch eine Stromstärke bis 1000 Amp zur Verwendung gelangte, wurde auf eine Isolierung der Kathode verzichtet und die eiserne Bodenplatte vollständig von einer Graphitplatte überdeckt. Es funktionierte also der ganze Ofen als Kathode. Bei Ausführung des Versuches zeigte sich, dass die Lösefähigkeit des Kryolithes für Mischoxyd eine ausserordentlich hohe ist. Es wurden in 4 Kilo Kryolith 1400 gr Mischoxyd eingetragen. Die Elektrolyse wurde mit 800—1000 Amp. während $1^1/_2$ Stunden durchgeführt; sobald kein Mischoxyd mehr eingetragen wurde, trat Nichtbenetzung der Anode ein, was am Schlusse des Versuches, als kein Oxyd mehr zur Hand war, erfolgte. Die Elektrolyse verlief bei einer Spannung von 9—10 Volt, die Temperatur des Bades betrug 900 Grad; während der Elektrolyse wurde niemals eine Badspannung von mehr als 12 Volt beobachtet, sodass dieser Versuch in der beabsichtigten Richtung als vollkommen einwandfrei betrachtet werden kann. Diese niedere Spannung ist ein Beweis dafür, dass Mischoxyd, nicht aber Kryolith elektrolysiert wurde. Da aber die erhaltene Legierung trotzdem Aluminium enthielt, so scheint es, als ob das gebildete Mischmetall reduzierend auf den Kryolith eingewirkt habe. Nach dem Zerschlagen der Schmelze fand sich auf der Bodenplatte eine mehr als fingerdicke Schichte eines Metalls von folgender Zusamensetzung:

Mischmetall .	39,76
Eisen . . .	1,14
Aluminium .	33,36
Rückstand .	21,54
	95,80

Beim Lösen des Metalles in Salzsäure entwickelten sich Kohlenwasserstoffe und selbstentzündlicher Siliciumwasserstoff; ausserdem war das Metall von Schlacke durchsetzt (es war nicht umgeschmolzen worden); diese Umstände machen den Fehlbetrag erklärlich.

Die nun folgenden Versuche wurden mit der Beleuchtungsmaschine des mechanisch-technischen Laboratoriums unserer Hochschule ausgeführt. Die Dynamomaschine ist eine reine Nebenschlussmaschine von normal 130 Volt Spannung und 400 Ampère. Da diese Spannung für elektrolytische Versuche zu hoch ist, so wurde ausser dem Nebenschlussregulator noch ein Regulator in den Hauptstromkreis eingeschaltet; da dieser letztere Regulator besonders kräftig wirkte, konnte die Klemmspannung an der Maschine bis zu 10 Volt herabgedrückt werden. Wie zu erwarten war, sank natürlich hierbei auch die Stromstärke im Hauptstromkreise, aber leider unter ein Niveau, bei dem es ausgeschlossen war, eine Elektrolyse durchzuführen. Es blieb somit nur übrig, die Maschine mit Hilfe des Nebenschlussregulators auf mässig hohe Spannung (ca 80 Volt) zu erregen und in den Hauptstromkreis einen Widerstand einzuschalten, welcher Stromstärken bis zu 400 Amp. vertrug und hiebei einen Spannungsüberschuss von ca 70 Volt vernichtete. Dieser Widerstand musste zugleich möglichst ausreichend regulierbar sein. Ein Schwefelsäurewiderstand war somit ausgeschlossen; ausserdem war es wünschenswert, dass dieser Widerstand möglichst kompendiös war, dass er in allernächster Nähe des Schmelzofens anzubringen war und von dort aus bedient werden musste. Für derartige Zwecke eignen sich erfahrungsgemäss am besten Widerstände, welche mit Wasser gekühlt werden und zwar in der Weise, dass man sie an die Wasserleitung anschliesst. Die Widerstandsdrähte, welche in Kontaktklötze eingelötet sind, tauchen vollkommen in kaltes Wasser ein und sind hintereinander geschaltet. Ein derartiger

Widerstand war, wenn auch in kleinerem Ausmasse, schon bei den früher beschriebenen Versuchen verwendet worden

Bei den nun folgenden Versuchen wurde als Elektrodenmaterial und zu mancherlei anderen Zwecken künstlicher Graphit verwendet, nachdem Retortenkohle wegen ihrer schweren Bearbeitbarkeit und elektrolytische Kohlen wegen zu geringer Haltbarkeit sich als wenig praktisch erwiesen hatten.

Eine vergleichende Untersuchung der verschiedenen Kohlearten in chemischer und physikalischer Hinsicht soll anhangsweise zu diesem Bericht gebracht werden.

Nachdem es gelungen war, in den früher beschriebenen Oefen, insbesondere in dem auf Seite 19 erwähnten, Aluminiummetall in guter Ausbeute sowie in völlig geschmolzenem blasenfreien Zustande zu gewinnen, war es naheliegend, zu versuchen, das Mischmetall aus einem Schmelzfluss von Natriumfluorid mit Ceritfluoriden analog dem Kryolith, in welchem Mischoxd gelöst war, darzustellen. Wenngleich bei der Elektrolyse eines Gemisches von Fluorkalium und Lanthanfluorid ungünstige Resultate erzielt worden waren, indem sich grosse Mengen von Kaliummetall ausschieden, so war wenigstens die Möglichkeit vorhanden, dass man reines Mischmetall erhielt, wenn die Elektrolyse unter besseren Versuchsbedingungen als dort beschrieben, ausgeführt würde. Der Kryolith, welcher für die Vorversuche verwendet worden war, war ein Handelsprodukt, dessen Schmelzpunkt zu 920 Grad bestimmt worden war. Mischungen von Mischfluorid mit Natriumfluorid haben nun Schmelzpunkte, welche mit fallendem Gehalt an Fluornatrium ansteigen. Ein geschmolzenes Gemenge von 3 Molekülen Fluornatrium und einem Molekül Mischfluorid hat einen Erstarrungspunkt von 715 Grad. Der Erstarrungspunkt eines Gemenges von einem Molekül Mischfluorid und einem Molekül Natriumfluorid liegt bei 820 Grad, der von einem Molekül Mischfluorid mit einem halben Molekül Natriumfluorid bei 880—920 Grad, und zwar ist dieses letztere Gemenge schon so schwer schmelzbar, dass mit Hilfe eines sehr starken Gebläses kein klarer Schmelzfluss mehr erzeugt werden kann. Den Schmelz- oder Erstarrungspunkt von Mischfluorid kann man mit Hilfe eines Le Chatelier Platin-Platin-Rhodiumelementes

in einem Porzellantiegel nicht mehr bestimmen, da das Mischfluorid bei längerem Erhitzen durch die Einwirkung des Wasserdampfes der Flammengase eine Zersetzung, unter Freiwerden von Flussfäure, in unschmelzbares Oxyd erfährt.

Ein der Formel $M Fl_3 \cdot 3 Na Fl$ entsprechendes Gemenge von Fluornatrium und Mischfluorid wurde in einem cylindrischen eisernen Ofen eingeschmolzen. Die Kathode war aus Eisen, 60 mm im Durchmesser, und isoliert von den Wänden eingeführt; die Anode war ein runder Graphitstab von 38 mm Durchmesser, die Stromstärke betrug etwa 250 Ampère. Nachdem ein Schmelzfluss, wie üblich mit Glühstäbchen, hergestellt worden war, wurde die Elektrolyse begonnen. Schon nach Verlauf von kaum 2 Minuten traten Natriumkugeln an die Oberfläche der Schmelze und verbrannten; nach Verlauf einiger weiteren Minuten konnte diese Erscheinung nicht mehr wahrgenommen werden und die Elektrolyse schien anscheinend ruhig von statten zu gehen. Dieser Zustand jedoch blieb nicht lange bestehen, denn schon nach 4—5 Minuten erfolgten heftige Explosionen, wobei der Inhalt des Schmelzgefässes zum grossen Teil herausgeschleudert wurde. Es treten also hier dieselben Erscheinungen wie bei der Elektrolyse von Lanthanfluorid mit Natriumfluorid auf. Es war somit wiederum bewiesen, dass es nicht möglich ist, aus alkalifluoridhaltigem Mischfluorid unter Zusatz von Mischoxyd Ceritmetall herzustellen.

Der nächste Versuch wurde in demselben Ofen ausgeführt; die Elektroden waren die gleichen. Das Material, welches zur Verwendung gelangte, war lediglich Mischfluorid und Oxyd. Der Ofen war auch in diesem Falle nicht mit einem Kohlefutter versehen, denn es war nur beabsichtigt, Ceritmetall herzustellen, ohne Rücksicht auf dessen Reinheit. Das Einschmelzen wurde mit einem Glühstäbchen von 25 mm Länge und 5 mm Durchmesser unter Aufwendung einer Stromstärke von 200 Amp. durchgeführt; das Glühstäbchen kommt dabei in grelle Weissglut und die dasselbe umgebenden Mischfluoride schmelzen zusammen. Zum Einschmelzen wurde nur Fluorid verwendet, ohne Zusatz von Oxyd; nach etwa 15 Minuten war so viel Schmelze vorhanden, dass die stromleitende Schichte

des Schmelzflusses von der Kathode zur Anode hinüberreichte. Durch Heben der Anoden um einige Millimeter wurde der Kontakt mit dem Glühstäbchen unterbrochen und weiterhin Mischfluorid eingetragen. In demselben Moment, in welchem das Glühstäbchen ausgeschaltet wird, findet sehr beträchtliches Ansteigen der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden statt. Durch Regulierung des wassergekühlten Vorschaltwiderstandes gelingt es nun leicht, die Spannung in weiten Grenzen zu variiren. Es erwies sich als günstig, die Badspannung auf etwa 40 Volt zu regulieren. Dabei betrug die Stromstärke 40 Amp. Der hohe Spannungsabfall zwischen Anode und Kathode ist zum grössten Teil auf einen bedeutenden Uebergangswiderstand zwischen Anode und Schmelzfluss zurückzuführen. Die Schmelze benetzt die Anode nicht, und der Strom kann nur in Form winzig kleiner Lichtbögen von der Anode in die Schmelze übergehen; der Widerstand, bezw. der Spannungsverlust im Schmelzfluss selbst, sowie der Uebergangswiderstand zur Kathode sind dagegen ohne Belang. Ueber eine Spannung von 40 Volt hinauszugehen, ist nicht ratsam; bei einer Spannung von etwa 70 Volt werden die Lichtbögen um die Anode herum schon so gross und die Erhitzung so stark, dass die in der Nähe der Anode befindlichen Fluoride über ihren Verdampfungspunkt erhitzt werden. Die Dämpfe von solchen Metallsalzen sind für den elektrischen Strom gut leitend und die Folge davon ist natürlich, dass die Stromstärke ganz enorm ansteigt, manchmal bis auf 300 Amp., ohne dass dabei ein wirkliches Benetzen der Anode eintritt. Selbstverständlich findet dann eine starke Entwicklung von Fluoriddämpfen statt, die Schmelze erhitzt sich immer mehr und mehr, wird schliesslich weissglühend; ebenso kommen die Ofenwände in starkes Glühen, erweichen und würden unfehlbar durchschmelzen, wenn dieser Vorgang länger als eine viertel Stunde dauern würde. Indessen lässt sich dieser gefährliche Zustand mit grösster Leichtigkeit bei Anwendung eines entsprechend grossen Regulierwiderstandes im Hauptstromkreis vermeiden.

Bei derartigen Elektrolysen bekommt man indessen keine Spur von Metall. Es scheint, dass die aufgewendete Strom-

energie nur in Wärme umgesetzt wird, oder dass das eventuell gebildete Metall im Schmelzfluss förmlich verblasen wird. Aehnliche Beobachtungen haben ja bekanntlich Lorenz[1]) und seine Schüler gemacht.

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse bei der Elektrolyse von mischoxydhaltigem Fluorid. Hat man bei Anwendung einer Spannung von ca 40 Volt einen genügend umfangreichen Schmelzfluss erhalten, so braucht man nur wasserfreies Oxyd auf die Schmelze aufzustreuen. Dasselbe löst sich fast momentan, und wenn man nur wenige Gramm desselben eingetragen hat, so kann man ein beständiges Hin- und Herpendeln der Ampèremeternadel konstatieren; das Flüssigkeitsniveau ist in einer ständigen Bewegung nach auf- und abwärts begriffen, man erkennt, dass der Schmelzfluss das Bestreben hat, die Anode zu benetzen, dass indessen der Gehalt an Oxyd nicht gross genug ist, um diesen Zustand dauernd zu erhalten. Und in der Tat tritt ein fortwährendes Benetzen der Anode ein, wenn der Schmelze noch etwas Oxyd zugesetzt wird. Es ist bekannt, dass unter diesen Umständen sofort das Oxyd der Elektrolyse unterworfen wird, ganz wie im Falle der Aluminiumdarstellung. Man konnte diese Tatsache auch hier beweisen, in der Art, dass man den Fluoriden nur so viel Oxyd zusetzte, um eine konstante Anodenbenetzung zu erreichen. Wenn nun einzig und allein das Mischoxyd elektrolysiert wird, so muss nach kurzer Zeit dasselbe vollständig verbraucht sein; die Folge davon ist ein starkes Ansteigen der Badspannung. Mehrfach angestellte Versuche bestätigten, diese Ansicht vollkommen.

Man arbeitet demzufolge am besten in der Weise, dass man das Bad genügend mit Oxyd füttert und fortwährend dafür sorgt, dass das durch Elektrolyse verschwindende Oxyd durch neues ersetzt wird.

Die Lösefähigkeit des geschmolzenen Mischfluorides für Mischoxyd ist sehr gross. Ein Kilo kann mindestens $^3/_4$ Oxyd glatt auflösen. Die mittlere Stromstärke bei diesen Versuchen betrug 230 Amp., die Badspannung während der Benetzung der Anode 6—10 Volt; es darf indessen nicht unterlassen

[1]) Zeitschrift für anorganische Chemie 23, 255.

werden, anzugeben, dass die Spannung zeitweise bis auf 4 Volt herabsinkt und andererseits auf 40 Volt ansteigt. Die ausserordentlich niedere Spannung von 4 Volt ist auf kurzschlussartige Erscheinungen im Elektrolyten zurückzuführen, welche wahrscheinlich in der Weise zu Stande kommen, dass Metallpartien von der Kathode heraufwachsend, der Anode zu nahe kommen. Das vorübergehende Auftreten der hohen Spannung von 40 Volt war bei der damaligen Kenntnis der obwaltenden Verhältnisse nicht recht erklärlich. Trotz des Oxydgehaltes der Schmelze fand bei dieser hohen Spannung nie ein Benetzen der Anode statt, resp. dürfte in der Nichtbenetzung der Grund der hohen Spannung zu suchen sein; welche innere Veranlassung dieser merkwürdigen Erscheinung zu grunde lag, war einstweilen unverständlich. Es soll darauf später noch zurückgekommen werden. Die Dauer der Elektrolyse betrug 2 Stunden, nicht inbegriffen die Zeiten der Hochspannung.

Die Schmelze konnte nach dem Erkalten durch einige Schläge auf die Ofenwandungen bequem aus dem Stahlcylinder entfernt werden.

Beim Zerschlagen der Schmelze beobachtete man drei verschieden gefärbte, ineinander übergehende Schichten. Die oberste war grau, die mittlere rotbraun und die untere, direkt auf der Kathode aufsitzende Schichte hatte eine dunkelrotbraune Farbe und war von Metallstücken durchsetzt, die zum Teil fest mit ihr verwachsen waren. Ein einheitlich zusammengeschmolzener Regulus war nicht vorhanden. Die wenigen Metallstücke, welche meistens etwas Eisen enthielten, lösten sich in Salzsäure ohne nennenswerten Rückstand auf; jedoch konnte ein deutlicher Geruch nach Phosphorwasserstoff wahrgenommen werden; es lässt sich dies dadurch erklären, dass zu diesem und den nachfolgenden Versuchen technische Oxyde verwendet wurden, welche mehr oder weniger Phosphorsäure enthielten. Die rotbraune Substanz der mittleren Zone zeigte insofern ein merkwürdiges Verhalten, als dieselbe beim Liegen an der Luft sehr rasch zu Pulver zerfiel unter Entwicklung von grossen Mengen von Ammoniakgas. Ausserdem fanden sich Teilchen vor, die unter Erglühen sich in Oxyd verwandelten. Die Ammoniakentwicklung dürfte darauf zurück-

zuführen sein, dass das Metall in sehr fein verteiltem Zustande abgeschieden worden war und sich mit dem Stickstoff der Luft zu Nitrid verband. Diese Eigenschaft kommt dem Lanthan in ganz hervorragendem Masse zu; dasselbe nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft Stickstoff auf. Die übrigen Metalle verhalten sich ähnlich, wenn auch nicht so energisch. Die Nitride setzen sich in der Luftfeuchtigkeit um in Hydrate unter Ammoniakentwicklung Das Vorhandensein der mit Metallpulver durchsetzten rotbraunen Masse musste notwendigerweise zu dem Schlusse führen, dass die Temperatur in dieser Gegend der Schmelze zu niedrig war, sodass das Metall nicht glatt niedergeschmolzen werden konnte. Die Abscheidung des Metalles in dieser Form war auch die Veranlassung, dass bei der Elektrolyse die Anode so rasch in die Höhe gehoben werden musste, um eine konstante Spannung von 6 Volt beizubehalten; im gleichen Masse aber, als man die Anode in die Höhe schraubte, wuchs der Metallschwamm von unten her nach, schliesslich war die Entfernung der Anode von der Kathode nahezu 40 mm; das dazwischen befindliche Metallpulver gewährte dem Strome einen fast widerstandslosen Weg, d. h. die Temperatur musste an dieser Stelle des Bades stark sinken.

Unrichtig an diesem Versuche war also die Kathodenstromdichte; sie war offenbar zu niedrig.

Wollte man ein Verhältnis der Anodenstromdichte zur Kathodenstromdichte wie 1 : 13 erreichen, und ausserdem eine Anodenstromdichte von 1,13 Amp. pro qcm erzeugen, so musste bei 200 Amp. die wirksame Anodenoberfläche 177 qcm betragen; die wirksame Kathodenoberfläche 11 qcm sein. Infolge der Isolierung der Kathode war diese Anforderung für dieselbe leicht zu erreichen. Als Kathodenmaterial wurde ein 5 mm dickes Eisenblech von 35×35 mm gewählt; da nicht anzunehmen ist, dass auch die Seitenwände der Kathode mit ihrem vollen Flächenbetrag, die dem Boden zugekehrte Seite der Kathode aber gar nicht zur Wirkung gelangen, so konnte eine Kathodenstromdichte von etwa 13 Amp. pro qcm erwartet werden. Die wirksame Anodenoberfläche musste etwa 250 qcm sein. In dem bis jetzt verwendeten runden Ofen

von 10 cm lichter Weite hätte man ein derartiges Verhältnis mit einer Rundkohle überhaupt nicht, mit aufgeteilten Platten nur unter recht ungünstigen Umständen erreichen können. Es wurde infolgedessen ein rechteckiger Ofen gewählt, dessen Breite 120 mm, dessen Länge 210 mm und dessen Höhe 180 mm betrug. Die Anode wurde in der Weise hergestellt, dass man 3 Graphitplatten von 13 mm Dicke, 50 mm Breite und 310 mm Länge durch Messingplatten von einander getrennt, jedoch damit leitend verbunden, in zwei Paaren Klemmschrauben zusammengepresste und in einen geeigneten Halter einsetzte. Ein ganz ähnlicher Halter ist in Tafel 1, Fig. III abgebildet.

Bezüglich der Berechnung der Stromdichten finden sich in der Litteratur recht widersprechende Angaben und auch diese widersprechen sich zum Teil in der Art und Weise der Berechnung der wirksamen Oberfläche der Elektroden. Meistens wird die kathodische Stromdichte einfach in Beziehung gebracht zum Horizontalquerschnitt des Ofens; es ist dabei ganz gleichgiltig, ob auch die Seitenwände des Ofens sich an der Stromleitung beteiligen; da nun aber der Schmelzfluss in direkter Berührung mit den Kohlenwänden (bei der Aluminiumdarstellung) sich befindet und ausserdem die Entfernung der Anode von den Seitenwänden oft nicht viel grösser ist, als jene, bis zur Kathode, so ist gar nicht einzusehen, warum nicht auch die Ofenwände zur Stromleitung dienen sollen. Bei den vorher besprochenen Versuchen zur Aluminiumdarstellung konnte die Richtigkeit dieser Behauptung mehrfach bewiesen werden: es fanden sich nämlich stets Aluminiumkügelchen an den Ofenwänden vor, welche umso grösser waren, je näher sie sich dem Boden befanden; selbst ganz nahe der Oberfläche des Bades konnten solche beobachtet werden. Die Aluminiumkügelchen rollten offenbar, sobald sie etwas grösser geworden waren, an den Seitenwänden herab, wobei sie sich mit anderen vereinigten und grösser wurden. An den Stellen, an welchen die Schmelze die Kathode (besonders die Seitenwände) nicht direkt berührt, wo sich also festes, ungeschmolzenes Material vorfindet, kann natürlich ein Stromübertritt nicht stattfinden, (abgesehen von der Stromleitung der festen Elektrolyte[1]). Soviel dürfte aber

[1]) Z. f. anorganische Chemie 41, S. 407, F. Haber u. St. Tolloczko.

sicher sein, dass nicht nur der Horizontalquerschnitt zur Berechnung verwendet werden darf, sondern dass vielmehr auch der grösste Teil der Seitenwände in Rechnung gesetzt werden muss.

Wenn man diesen Modus der Berechnung der Kathodenstromdichte acceptiert, dann ist man aber auch aus denselben Gründen gezwungen, bei Berechnung der Anodenstromdichte die gesamte Oberfläche der benetzten Anode einzusetzen. Freilich darf man nicht erwarten, dass in beiden Fällen eine genaue Uebereinstimmung mit der Wirklichkeit stattfindet; jedenfalls kommt man derselben aber näher, als wenn man die Stromdichten nur auf die Querschnitte bezieht.

Hier ein Beispiel, welches zeigen wird, zu welch verschiedenen Zahlen man gelangt, wenn man nach der einen oder anderen Methode verfährt. Bei der schon früher angeführten, mit ausserordentlicher Genauigkeit durchgeführten Arbeit von F. Haber und R. Geibert über die Darstellung des Aluminiums wurde ein Ofen verwendet, dessen Grundfläche ca. 100 qcm und dessen Seitenwände 235 qcm betrugen. Die Anode hatte eine Grundfläche von 34,22 qcm, und die benetzte Cylinderfläche betrug 114 qcm. Bei einer Stromstärke von 300 Amp. ergibt sich nun:

Berechnung unter Zugrundelegung	Anodische Stromdichte	Kathodische Stromdichte
a) des Querschnittes	9	3
b) der benetzten Gesamtoberfläche	2	0,9

Die Anodenstromdichte differiert demnach um das 4,5fache, die Kathodenstromdichte um das 3,3fache. In folgendem sollen daher stets, wie auch bisher, die Stromdichten auf die benetzte Gesamtoberfläche bezogen werden. Selbstverständlich ändert sich auch das Verhältnis von anodischer und kathodischer Stromdichte, welches im ersten Falle 3 : 1 und 2,2 : 1 beträgt. Noch auffallender sind diese Verhältnisse bei einem Ofen, der in einer amerikanischen Aluminium-Fabrik aufgestellt ist[1]). Derselbe misst bei 1,8 m Länge rund 1 m in der Breite und 1 m Höhe. Es tauchen in denselben 40 Anoden-Kohlen ein, welche dem Bade 10000 Amp. zuführen; jede

[1]) Z. f. Elektrochemie, 1903, 360.

Anoden-Kohle hat bei einer Länge von 45 cm einen Querschnitt von 44 qcm. Die Badtiefe beträgt 15 cm, die Anodentauchtiefe 12 cm. Die ganze benetzte Innenfläche des Ofens wirkt als Kathode, welche hierdurch eine Gesamtoberfläche von 75 000 qcm erhält; die hieraus resultierende kathodische Stromdichte pro qcm beträgt 0,13 Ampère. Die 40 Anoden haben bei einer Tauchtiefe von 12 cm und einem Querschnitt von 45 qcm eine gesamte wirksame Oberfläche von 12 912 qcm, also eine Stromdichte pro qcm von 0,77 Ampère.

Berechnet man die Stromdichten nur auf die Querschnitte, so erhält man eine kathodische von 0,75 und eine anodische von 5,68 pro qcm.

Bei dem in Rede stehenden Versuch wurde genau so verfahren, wie beim vorhergehenden. Die Elektrolyse verlief bei 280 Amp. und 6—10 Volt. Indessen konnte auch hier keine fortwährende Benetzung während der 2stündigen Dauer erreicht werden.

Das Produkt der Schmelze war dem vorhergehenden ganz ähnlich, auch war die rotbraune Masse wieder vorhanden, welche Ammoniak entwickelte; die Quantität derselben war nicht so beträchtlich. Auf der Kathode war ein Regulus aufgeschmolzen, dessen Gewicht 300 gr betrug. Das Metall war eine Legierung von Eisen mit den seltenen Erdmetallen; es löste sich ohne Rückstand in Salzsäure auf.

Ein Versuch, bei dem die Anode nicht gehoben und gesenkt wurde während der Dauer einer Stunde, lieferte bei Anwendung einer Graphitplatte als Kathode ein Metall, welches in einzelnen nicht zusammengeschmolzenen Schichten abgeschieden worden war. Die Untersuchung dieser verschiedenen Metallpartikel ergab das überraschende Resultat, dass die einen aus fast reinem Cer, die anderen aus Didym bestanden. Eine derartige Trennung ist natürlich nur auf die verschiedene Zersetzungsspannung der Oxyde zurückzuführen. Indessen lässt sich nichts weiter darüber aussagen, ehe diese sehr komplizierten Verhältnisse nicht genauer studiert und untersucht sind.

Ein Versuch, der vor dem eben angeführten gemacht wurde, hatte den Zweck, eine Legierung von Mischmetall mit

der Kathode zu verhindern. Es wurde zu diesem Zweck eine solche aus reinem 5 mm dicken Nickelblech angewendet. Die Schmelze, welche bei 350 Amp. ausgeführt wurde, lieferte indessen auch wieder eine Legierung von Mischmetall mit dem Kathodenmaterial.

Diese Legierung ist weiss wie Nickel, läuft an der Luft nur sehr wenig an und ist ausserordentlich spröde, sodass sie mit Leichtigkeit gepulvert werden kann. Streut man etwas von diesem Pulver in die Bunsenflamme, so tritt lebhaftes glänzendes Funkensprühen auf, ganz wie beim Cer. Erhitzt man ein kompaktes Stück, so verbrennt vor Allem das Mischmetall zu pulverförmigem Oxyd, während beim Hinwegblasen desselben ein Skelett von Nickeloxyd hinterbleibt. Die Analyse, welche von zwei verschiedenen Stücken ausgeführt wurde, ergab:

	I.	II.	
Rückstand . .	0,82	0,96	
Nickel . . .	9,55	9,97	
Mischmetall . .	89,63	89,07	aus der Differenz berechnet.
	100,00	100,00	

Es musste deshalb ein Kathodenmaterial verwendet werden, das unangreifbar und unschmelzbar ist.

Eine Reihe weiterer Versuche, deren Zweck hauptsächlich war, das Verhalten der Anoden bei verschiedenen Strombelastungen und Tauchtiefen kennen zu lernen, schloss sich an. Da diese Versuche keine bemerkenswerten Resultate lieferten, mag es genügen, zu bemerken, dass bei einer Strombelastung von 70—80 Amp. pro Kohlenplatte (Querschnitt 13 × 50 mm) ein heftiges Glühen derselben in der Nähe des Niveaus der Schmelze auftrat: es erwies sich als vorteilhaft, über 50 Amp. pro Platte bezw. 5 Amp. pro qcm nicht hinauszugehen, um die Kohle nicht durch vorzeitigen Abbrand zu schädigen. Wollte man die anodische Stromstärke trotzdem vergrössern, so musste man eine grössere Zahl von Anoden (bis zu 6 Stück) verwenden, oder aber man musste für eine grössere Tauchtiefe sorgen, weil auf diese Weise das aus der Schmelze herausragende Stück der Anodenkohle verkürzt wurde. Selbstverständlich darf die Tauchtiefe nicht übermässig gross sein; beträgt dieselbe mehr als 8 cm, dann können die sich an der

Anode entwickelnden Gase bei dickflüssigen Schmelzen — und die meisten oxydhaltigen Schmelzen haben diese Eigenschaft — nur schwer aus dem Bade entweichen.

Der Acheson-Graphit, über welchen an anderer Stelle noch berichtet wird, hat grosse Vorzüge vor anderem Anodenmaterial insoferne, als seine Leitfähigkeit in heissem Zustande sehr viel grösser ist, als in kaltem und auch viel grösser als die anderer Kohlenstifte; er wird also bei hoher Strombelastung nicht so heftig ins Glühen kommen und vermöge seiner geringeren Oxydierbarkeit auch viel langsamer verbrennen; eine andere Sache ist ja natürlich die des Preises, auf welche indessen bei Laboratoriumsversuchen und bei der Herstellung sehr wertvoller Metalle nicht in dem Masse Rücksicht genommen zu werden braucht, wie dies bei der technischen Aluminiumfabrikation notwendig erscheint. Zieht man ausserdem noch in Betracht, dass der Acheson-Graphit fast völlig rein ist — die Verunreinigung Eisen, Silicium etc. werden gelöst und mit dem Metall abgeschieden — so ergibt sich, dass man in diesem Kunstprodukt ein Material zur Verfügung hat, welches ganz vorzüglich geeignet ist zur Herstellung reiner Metalle auf elektrolytischem Wege.

Der für diese Versuche verwendete Graphit hat nur 0,36% Verunreinigung, welche fast ausschliesslich aus Eisen besteht. Will man nun ein Kilo Mischmetall herstellen (Atomgewicht 140), so werden 130 gr Kohlenstoff der Anode zu Kohlenoxyd verbrannt; in dieser Menge Kohle (130 gr) befinden sich 0,74 gr Eisen, welche in das Mischmetall übergehen können; würde die kathodische Abscheidung des Eisens quantitativ vor sich gehen, so würde ein Mischmetall mit einem Gehalt von nur 0,047% Eisen resultieren.

Ausserordentlich unangenehm fühlbar ist bei derartigen Elektrolysen ein Gehalt an Silicium, Kieselsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure. Von den verwendeten Anodenmaterialien war nur im Falle des Retorten-Graphites eine beträchtliche Verunreinigung durch Silicium zu erwarten; von allen übrigen Anodenkohlen (von Dr. A. Lessing, Siemens, Acheson) nur Spuren; anders ist dies bei den zur Elektrolyse verwendeten Fluoriden: für die bisher beschriebenen Versuche

sowie einige andere wurden stets Fluoride verwendet, deren Siliciumgehalt mehrere Prozente überstieg; es erklärt sich dies daraus, dass zur Herstellung der Fluoride, wie sie für die Vorversuche verwendet wurden, stets die gewöhnliche Flusssäure des Handels gebraucht wurde. Diese Säure enthält ziemlich beträchtliche Mengen an Kieselfluorwassersäure, welche bei der Ausfällung der Fluoride aus salzsaurer Lösung unter teilweiser Zersetzung zu Kieselsäure in den Niederschlag mit hineingeht. Ein Gehalt des Mischfluorides an Kieselsäure gibt natürlich auch Veranlassung zur Bildung von siliciumhaltigem Metall, und ausserdem erschwert er die Durchführung der Elektrolyse ganz ausserordentlich; solche Fluoride schmelzen nur sehr schwer und dann nur ungleichmässig, und es ist gar nicht leicht, mit solch stark verunreinigten Materialien eine andauernde Benetzung der Anode zu erzielen; ausserdem wird aber auch die Lösefähigkeit des Fluorides für Oxyd stark herabgedrückt; jedenfalls vereinigt sich die Kieselsäure des Bades mit dem aufgestreuten Oxyd zu unschmelzbarem Silikat. Wenn der Gehalt des Bades an Kieselsäure bis zu 2% betrug, dann konnte stets beobachtet werden, dass das gewonnene Metall das Silicium in Form von Metallsilicid enthielt. Die Metallstücke entwickeln dann mit Salzsäure stets selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff. Enthielten die Fluoride noch grössere Mengen von dieser Säure, dann wurde dieselbe merkwürdigerweise stets unzersetzt mit dem Metall abgeschieden. Beim Behandeln mit Salzsäure trat kein Siliciumwasserstoff auf, jedoch dichte Flocken von Kieselsäure.[1]) In welcher Form nun das Silicium in letzterem Falle im Metalle vorhanden ist, als freies Siliciumdioxyd, oder als Silikat, lässt sich nicht leicht bestimmen und ist auch ziemlich belanglos. Ein Versuch mit einem derartig unreinen Material lieferte ein Metall von folgender Zusammensetzung:

12,49%	Kieselsäure,
86,48%	Mischmetall,
0,87%	Eisen,
99,84%	

[1]) Während der Drucklegung durchgeführte Untersuchungen dieser Substanz haben ergeben, dass diese Flocken eine siliciumorganische Substanz darstellen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Dieses Metall ist von grauweisser Farbe, funkt stark, ist ziemlich spröde und überzieht sich, in Salzsäure gebracht, sofort mit einer gelatinösen Haut von Kieselsäure, ohne dass Siliciumwasserstoff entstünde; die abgeschiedene Kieselsäure verhindert eine weitere Einwirkung der Salzsäure.

Wollte man reines Metall herstellen, so musste man also vollkommen kieselsäurefreie Fluoride benützen; bezüglich des Eisengehaltes genügte es, denselben auf einige Zehntel % herabzudrücken, weil nämlich beim Einschmelzen des Fluorides das Eisenfluorid verflüchtigt wird. Das Mischoxyd dagegen, welches man bei der Elektrolyte hinzusetzt, muss vollkommen eisenfrei sein; es gelingt dies auch leicht, wenn man eine salzsaure Lösung der Erden mit Oxalsäure fällt, abnutscht und gründlich auswäscht. Im Windofen kann man mit Leichtigkeit 10 Kilo Oxyd an einem Tage durch Verglühen von Oxalat gewinnen.

IV. Hauptversuch.

Nachdem durch die Vorversuche alle in Betracht kommenden Umstände eingehend studiert worden waren, konnte an die Ausführung entscheidender Versuche geschritten werden. Für dieselben wurden reine Fluoride und Oxyde und ein neuer Ofen besonderer Konstruktion verwendet. Es soll zunächst von der Herstellung der reinen Materialien gesprochen werden.

Gewinnung von reinem Fluorid und Oxyd. Als Ausgangsmaterial dienten Oxyde verschiedener Herkunft, zum Teil im Laboratorium des Herrn Prof. Muthmann aus Abfällen gewonnen, zum grösseren Teil bezogen von der Firma Kunheim & Cie., Berlin. Diese letzteren Oxyde waren sehr schlecht. Sie enthielten grosse Mengen von Eisen, Chlorcalcium, Chlornatrium und Sulfate. Dieselben lösten sich nur zum geringsten Teil in Salzsäure. Es war naheliegend, dieses Material zunächst durch Zusammenschmelzen mit Kohle im elektrischen Ofen in Carbid überzuführen, indessen war der grosse Gehalt an Sulfaten so störend, das selbst bei Anwendung von 60 Volt Spannung nur eine sehr unregelmässige Schmelzung erfolgte, sodass nach einem besseren Verfahren gesucht werden musste. Schliesslich erwies es sich als das einfachste, die unreinen »Oxyde« mit Kohle gemischt im Windofen zu erhitzen; zuvor

wurden noch durch Auskochen mit Wasser das Chlorcalcium und Chlornatrium und die löslichen Sulfate ausgelaugt. Durch das Glühen mit Kohle im Windofen werden die Sulfate zu Sulfiden reduziert und das in Salzsäure unlösliche Cerdioxyd aufgeschlossen. Man kann auf diese Weise auch reines Cerdioxyd aufschliessen, braucht also, um diesen Zweck zu erreichen, nicht Carbid zu machen, wie dies im hiesigen Laboratorium bis jetzt die Gepflogenheit war. Das geglühte Oxyd-Kohlegemisch wird sodann in Salzsäure aufgelöst, wobei Schwefelwasserstoff entweicht. Die von überschüssigem Kohlenstoff abfiltrierte eisenhaltige Chloridlösung wird sodann mit etwas Brom oxydiert und mit Hilfe eines durch überhitzten Dampf eingeblasenen Ammoniakstromes fraktioniert. Zunächst fallen Kieselsäure und Phosphate, sofern Phosphorsäure vorhanden war, aus; man muss dann noch einige Zeit Ammoniak einleiten, bis das Eisen zur Fällung gelangt. Sobald alles Eisen abgeschieden ist, was man durch Prüfen einer Probe der abfiltrierten Lösung konstatiert, unterbricht man den Dampf-Ammoniakstrom und filtriert den rotbraunen Niedersehlag nach dem Absitzen noch heiss ab; derselbe enthält bei richtiger Ausführung nur kleine Mengen seltener Erden. Die salzsaure Chloridlösung wird ziemlich stark concentriert, eventuell auskrystallisiertes Chlor-Ammon abfiltriert, und die Fällung des Fluorides mit reiner, kieselsäurefreier Flusssäure in einem grossen, säurefesten Thongefäss bewirkt und zwar in der Weise, dass man unter beständigem Umrühren die Flusssäure in dünnem Strahle zur heissen Lösung gibt. Sofort fällt ein völlig unlöslicher Niederschlag aus, der sich nur sehr schwer abnutschen lässt. Es ist daher ratsam, denselben in der Wärme absitzen zu lassen, die klare Lösung, welche natürlich überschüssiges Mischlorid enthalten muss, zu dekantieren, mit Wasser wieder aufzurühren, und das Absitzen und Dekantieren noch zweimal vorzunehmen. Dieser Prozess dauert zwei bis drei Tage, wenn man Mengen von mindestens 6 Kilogramm Fluorid darstellen will. Nach dem dreimaligen Dekantieren enthält das Fluorid nur noch geringe Mengen von Chlorammon und Mischchlorid, deren Anwesenheit bei der Elektrolyse in keiner Weise schädlich ist. Das feuchte Fluorid wird sodann in dem Tongefäss auf dem

Wasserbade eingetrocknet bis es hornartig wird, sodann grob zerstossen und in Porzellanschalen unter zeitweiligem Rühren auf dem Gasofen getrocknet. Selbst wenn die Temperatur auf 200 300° steigt, findet noch keine Zersetzung des Fluorides statt. Es soll nicht behauptet werden, dass die Herstellungsweise des Fluorides nach dieser Methode die einzig rationelle ist. Jedenfalls liesse sich das Verfahren noch bedeutend vereinfachen. Vielleicht ist es möglich, die scharfgeglühten, feingeschlemmten Oxyde durch Suspendieren in verdünnter Salzsäure und Einleiten von Flusssäuregas in gut filtrierbaren Zustand zu bringen; ein mässiger Oxydgehalt derartiger Fluoride würde ganz unschädlich sein. Es ist beabsichtigt, derartige Versuche noch auszuführen. Die nach der zuerst erwähnten Methode hergestellten trockenen Fluoride sind von schwach rosaroter Farbe, geben bei kräftigem Erhitzen etwas Salmiak ab und schmelzen im Elektrolysierapparat bei etwa 900 Grad zu einer klaren Flüssigkeit; wenn die Wärmezufuhr rasch genug erfolgt, findet keinerlei merkliche Zersetzung statt; ist die Erhitzung aber weniger intensiv, so findet eine teilweise Zersetzung des Fluorides unter Bildung von Oxyden und Oxydfluoriden statt. Es wäre deshalb am besten, die Fluoride in einem Graphittiegel, der in einen Widerstandsofen eingesetzt ist, bei Luftabschluss zu schmelzen und dann in den vorgewärmten Elektrolysierapparat einzugiessen; auf diese Weise wäre eine Zersetzung der Fluoride verhindert. Was den Gehalt von Chlorammon anbetrift, so ist dieser beim Einschmelzen insoferne von Vorteil, als durch das Entweichen der Salmiakdämpfe der Luftzutritt etwas verhindert wird, was die Oxydbildung herabdrückt.

Die für die Elektrolyse notwendigen Oxyde, welche kieselsäure-, phosphor- und eisenfrei sein müssen, wurden, wie schon erwähnt, durch Fällen der salzsauren Chloridlösung mit Oxalsäure und Verglühen des Oxalates gewonnen.

Der elektrolytische Schmelzofen. Nachdem ich durch das liebenswürdige Entgegenkommen des Herrn Baurat Uppenborn in die angenehme Lage versetzt worden war, über eine ausgiebige Strommenge zu verfügen, konnte daran gegangen werden, einen grösseren Ofen zu konstruieren. Die

früheren Versuche liessen es wünschenswert erscheinen, einen derartigen Apparat nicht in festen Dimensionen, welche ein für allemal beibehalten werden mussten, zu verwenden, es musste vielmehr die Möglichkeit gegeben sein, den Ofen nach Länge, Breite und Höhe beliebig zu verändern.

Dieser Ofen, welcher, um Missverständnissen vorzubeugen, nicht für die Technik, sondern nur für Laboratoriumszwecke konstruiert ist, ist auf Tafel II abgebildet.

Derselbe ist auf einer gusseisernen Platte von 30 mm Dicke, 300 mm Breite und 600 mm Länge montiert, welche zugleich zur Stromzuführung dient. Die Ofenwände bestehen aus Graphitplatten, deren Dimensionen den jeweiligen Versuchsbedingungen angepasst werden können. Bei den entscheidenden Versuchen wurden solche von 13 mm Dicke und 150 mm Höhe verwendet; das Innenmass des Ofens betrug 120×140 mm; die Graphitplatten waren je stumpf- bezw. langseitig aufeinandergestossen. Der Boden war ebenfalls von einer Graphitplatte gebildet, auf welche die 4 Seitenteile aufgesetzt waren. Die dichte Verbindung der Graphitplatten unter sich, sowie der Bodenplatte mit der gusseisernen Fundamentplatte wurde durch einen Kitt von Zuckersyrup und Kohlenpulver bewirkt. Die Seitenwände des Ofens konnten nach Belieben mit wärmeisolierenden Chamotteplatten umgeben werden. Ofenwände und Chamotteplatten waren von 10 mm dicken und 50 mm breiten Eisenschienen umgeben, welche mit Hilfe von Zugstangen mit Schrauben an die Wände angepresst werden konnten. Schlitze, welche in diesen Schienen ausgespart waren, gestatteten eine Verschiebung der Zugstangen und damit eine entsprechende Anpassung an die jeweils gewählten Dimensionen der Seitenwände. Derartige Schienen mit Zugstangen wurden 3 Paare verwendet; 2 Paare für die Längseiten und 1 Paar für die Stirnseiten. Um eine solide Verbindung des Ofens mit der stromzuführenden Fundamentplatte zu erreichen, wurden zwei weitere ähnlich konstruierte Schienen auf die oberste Längsschiene aufgelegt und mit Hilfe von Stehbolzen und Schrauben gegen die Fundamentplatte gepresst. Die Höhe kann durch Auseinandersetzen der Längsschienen vergrössert, bezw. durch Weglassen von ein paar Schienen erniedrigt werden.

Der Anodenhalter war an einem kräftigen Rohr, welches in die Fundamentplatte eingeschraubt war, isoliert (mit Asbest-Pappe) befestigt. Der Anodenhalter war so konstruiert, dass er sowohl eine feinere Regulierung als auch das Einsetzen beliebig grosser und vieler Anodenkohlen zuliess. Alle weiteren Details sind aus der Zeichnung ersichtlich.

Ausführung der Elektrolyse. Als Anoden kamen zwei Kohlenplatten von je 26 mm Dicke und 50 mm Breite, sowie eine dünne, von 15 mm Dicke und 30 mm Länge zur Verwendung. Um die wirksame Anodenoberfläche zu vergrössern, wurden wieder Messingbleche von 6 mm Dicke, 50 mm Breite und 60 mm Höhe zwischen die Anodenplatten eingeklemmt.

Das Einschmelzen des Mischfluorides wurde in der Weise vorgenommen, dass man auf die Bodenplatte des Schmelzgefässes zwei prismenförmige Graphitstücke auflegte, deren spitzer Grat in den Zwischenraum der Anodenplatten hineinragte. Der Stromschluss wurde einfach durch Aufdrücken der Anoden auf die Prismen erzielt. Es wurde mit einem Strome von 1800 Amp. eingeschmolzen; der hohe Schmelzpunkt des Fluorides erfordert eine so bedeutende Stromstärke. Nach Verlauf von etwa 40 Minuten war schon so viel geschmolzenes Fluorid vorhanden, dass die Anoden gehoben werden konnten, die Elektrolyse nahm ihren Anfang. Dabei trat noch keine Benetzung der Anoden ein; durch Zugabe von geringen Oxydmengen konnte dies bewirkt werden, ein Zustand, welcher durch fortdauerndes Eintragen von Oxyd aufrecht erhalten bezw. befördert wurde. Es wurden im ganzen 6 Kilo Fluorid und 1,8 Kilo Oxyd verschmolzen. Als günstigste Stromstärke bei der Elektrolyse erwiesen sich 750 Amp.; die hiebei auftretende Badspannung betrug 7,5 Volt; sie war während der Dauer der Elektrolyse sehr konstant. Der Elektrolyt war hellrotglühend, ziemlich leicht beweglich und löste das fortwährend in kleinen Portionen eingetragene Oxyd glatt auf. An den Seitenwänden des Ofens befand sich immer eine schützende Schichte von Material, sodass die Stromzuführung hauptsächlich nur vom Boden aus erfolgen konnte. Es war dies auch bei der verhältnismässig niederen Strom-

stärke von 750 Amp. sehr erwünscht, weil dadurch eine genügend grosse Kathodenstromdichte gewährleistet war; dieselbe betrug 9—10 Amp. pro qcm. Die Anoden hatten bei einer Tauchtiefe von 50 mm eine wirksame Oberfläche von 368 qcm, woraus sich eine Stromdichte von 3 Amp. pro qcm ergibt.

Die Elektrolyse verlief während 15 Minuten sehr ruhig; während derselben trat von Zeit zu Zeit ein eigentümliches Geräusch in der Schmelze auf, womit zugleich ein Ansteigen der Stromstärke verbunden war. Durch Heben der Anode um einige Millimeter trat der alte Zustand wieder ein; es war wahrscheinlich, dass das abgeschiedene Metall der Anode zu nahe gekommen war. Diese kurzschlussartigen Erscheinungen konnten nach Verlauf von 50 Minuten nicht mehr behoben werden; es wurde deshalb versucht, die Menge des Schmelzflusses zu vergrössern. Da kein Fluorid mehr zur Hand war, so hätte man den Versuch beenden sollen. Trotzdem wurde er weitergeführt unter Zuhilfenahme von Oxyd an Stelle von Fluorid. Durch Eintragen von grösseren Mengen von Oxyd wurde zwar das Volumen der Schmelze vergrössert, es trat auch wieder Benetzung der Anode ein. Damit war aber auch zugleich eine geringere Schmelzbarkeit des Elektrolyten verbunden. Man musste also, wollte man ein Erstarren verhindern, grössere Strommengen hinzuführen und zwar bis zu 1000 Ampère. Gleichzeitig war damit aber auch, wie zu erwarten war, eine starke Ueberhitzung des Bades verbunden, was eine zu unruhige Abscheidung des Metalles zur Folge haben musste. Schliesslich war der Elektrolyt so stark mit Oxyd überfüttert worden, dass sich derselbe nicht mehr auflösen konnte, und ausserdem war der Metallregulus so hoch emporgewachsen, dass die kurzschlussartigen Erscheinungen wieder auftraten. Die Elektrolyse mit dem an Oxyd überfütterten Bad konnte nur 5 Minuten lang ausgeführt werden, dann musste der Versuch abgebrochen werden. Da man die Elektrolyse während der letzten 5 Minuten nicht als normal betrachten kann, das Metall vielmehr eher in der Schmelze stark verblasen werden musste, so erschien es gerechtfertigt, bei Berechnung der Stromausbeute die während dieser Zeit zugeführten Strommengen nicht zu berücksichtigen.

Nach dem Erkalten des Ofens und der Schmelze wurde der Apparat auseinandergenommen; man kann das in weniger als 3 Minuten ausführen. Die Chamotte- und Graphitplatten waren vollständig unversehrt, und fielen letztere von selbst von der Schmelze weg. Beim Zerschlagen der Schmelze, welche spezifisch sehr schwer ist, fand sich vor allem in der Mitte auf der Bodenplatte aufsitzend, ein vollständig kompakter, glänzender Regulus von 400 gr Gewicht, ausserdem zwei weitere grössere kompakte Metallstücke sowie eine grössere Anzahl kleiner Kugeln im Gesamtgewicht von 250 gr. Die Schmelze war in ihren unteren Partien durchsetzt von einer grösseren Anzahl kleiner Metallkugeln, welche nicht mitgewogen wurden. Fein verteiltes pulverförmiges Metall, wie solches stets bei Elektrolyse von Chloriden auftritt, war nicht vorhanden. Es dürfte damit der Beweis geliefert sein, dass man nur durch Elektrolyse von Fluoriden und Oxyden Mischmetall in kompaktem schlackefreiem Zustande abscheiden kann; nie gelingt dies auf so vollkommene Weise aus dem Chlorid.

Eine Reihe von Versuchen, in grösserem Massstab aus wasserfreien Mischchloriden, sowie aus Gemischen von Mischchlorid und Chlorcalcium Mischmetall bezw. Legierungen herzustellen, ergaben stets Metalle in dentritischer Form und grosse Mengen verstäubtes Metall.

Bei dem obigen Versuch waren demnach 650 gr Metall in regulinischem Zustand erhalten worden. Dazu wurden aufgewendet 625 Ampèrestunden, welche nach dem Faraday'schen Gesetz 1090 gr Metall abscheiden müssten. Die Gewinnung von 625 gr ergibt eine Stromausbeute von 57% Diese verhältnismässig niedere Stromausbeute liesse sich nun sicherlich beträchtlich steigern, wenn bei Ausführung des Versuches in manchen Punkten etwas anders vorgegangen würde.

Vor Allem ist es notwendig, das Einschmelzen des Fluorides in viel kürzerer Zeit auszuführen, als dies geschehen war; abgesehen von der früher angedeuteten Methode würde sich dies auch vorteilhaft mit einer Spannung von 50—60 Volt und etwa 1000 Amp. vornehmen lassen. Infolge der langen Einschmelzdauer bei niederer Spannung (5 Volt) ist es natürlich gar nicht zu vermeiden, dass eine beträchtliche Zersetzung des

Fluorides stattfindet; bei einer zehnfach höheren Spannung und der gleichen Stromstärke (1000 Amp) würde sich die Einschmelzdauer von ca 10 Kilo Fluorid auf etwa 10 Minuten herabdrücken lassen. Wünschenswert erscheint ausserdem noch eine grössere Benetzungsfläche der Anoden, womit die Verwendung von Stromstärken bis zu etwa 1500—2000 Amp. möglich erscheint. Man kann dann solange fortelektrolysieren, als das zersetzte Oxyd durch frisch hinzugefügtes ersetzt wird und bringt es mit einer verhältnismässig geringen Menge Fluorid fertig, in grosser Menge Metall darzustellen, insbesondere dann, wenn der Ofen noch mit einer Abstichvorrichtung versehen wird, damit das Metall aus dem Ofen entfernt werden kann, ohne bei länger andauernder Elektrolyse den Anoden zu nahe zu kommen. Wie beim Kryolith, so löst sich auch im Falle des Mischmetalls letzteres gar nicht im Schmelzflusse auf und man erhält schlackefreies, glänzendes, kompaktes Metall.

Ueber Elektrodenmaterialien.

Eingangs dieser Untersuchungen wurde mehrfach bemerkt, dass die im Handel befindlichen Kohlen für elektrolytische Zwecke meistens die unangenehme Eigenschaft zeigen, bei der Elektrolyse von geschmolzenen Salzen plötzlich in Pulver zu zerfallen, was um so leichter eintritt, wenn derartige Kohlenstäbe von einer für ihren Querschnitt zu hohen Stromstärke durchflossen sind. Am häufigsten tritt diese Erscheinung bei der Elektrolyse von Fluoriden auf Der Zerfall der Kohle ist meistens auf die Kathode beschränkt. Um sich von derartig unangenehmen Zwischenfällen frei zu machen, wurde nun eine Reihe von Materialien einer eingehenden Prüfung unterzogen, welche sich vor allem auf den Widerstand bei niedriger und hoher Strombelastung, sowie auf die Abbranddauer an der Luft bei gleichen Strombelastungen bezogen.

Herr Dr. Albert Lessing in Nürnberg hatte die Liebenswürdigkeit, für die Elektrolysen eine besondere Sorte von sehr hartgebrannten widerstandsfähigen Kohlen anzufertigen, ausserdem überliess die Firma Siemens in Charlottenburg dem hiesigen Laboratorium eine Auswahl ebenfalls hartgebrannter Kohlen. Den beiden genannten Firmen sei für dieses Entgegenkommen bestens gedankt.

In den letzten Jahren ist nun von Nordamerika aus, künstlicher Graphit in den Handel gebracht worden; derselbe sollte sich nach den Berichten von F. Haber in ausserordentlich reinem Zustande herstellen lassen. Dieser von der International Acheson Graphit-Comp. Niagara hergestellte Graphit wird in der Weise gewonnen, dass man Carborundum oder meistens Anthracit in einem elektrischen Widerstandsofen über seine Dissociationstemperatur erhitzt; dabei wird das Silicium flüchtig, während der Kohlenstoff mit einem Gehalt von mehr oder weniger Silicium zurückbleibt[1]). Man hat es ganz in der Hand, durch blosse Erhöhung der Temperatur den Aschengehalt bis auf 0,1% und weniger herabzudrücken. Der zurückbleibende Kohlenstoff muss hiebei in die widerstandsfähigste

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie 1899, 218; 1900, 584; 1903, 261.

Modifikation, nämlich Graphit übergehen. Die Acheson-Compagnie liefert ausserdem noch Graphit mit denselben Eigenschaften, welcher durch Erhitzen von fester Anthracitkohle im elektrischen Widerstandsofen erhalten wird. Von einem solchen Material konnte natürlich auch die höchste Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe erwartet werden. Der grösste Teil der vorliegenden Untersuchungen wurde mit Elektroden und Platten aus Acheson-Graphit ausgeführt, von welchem ich eine grössere Menge aus Niagara-Falls bezog.

Dieser Graphit hat die auf ihn gesetzten Hoffnungen bestens erfüllt. Er zeichnet sich durch seine ganz ausserordentliche Widerstandsfähigkeit gegen geschmolzene Salze, gegen Chlor, gegen Fluor und Sauerstoff aus. Ein nicht zu unterschätzender Vorzug vor anderen Materialien liegt in seiner leichten Bearbeitbarkeit. Man kann ihn mit dem Messer schneiden, wie sibirischen Graphit, sägen, feilen, hobeln und auf der Drehbank bearbeiten. Diese Vorzüge kommen dem Retortengraphit leider nicht zu, was seine Verwendung ausserordentlich erschwert, obschon seine Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe der des Graphits kaum nachsteht. Die Verwendung von Graphit ist insbesondere bei Laboratoriumsversuchen angebracht, weil man hier sehr häufig die Kohlen stark überlasten muss. Wo dies jedoch von vornherein nicht erwartet werden kann, ist die Verwendung von Lessing'schen Spezialkohlen, durchaus zulässig und empfehlenswert. Dieselben zeichnen sich durch viel niedrigeren Preis aus, sind gegen hohe Temperaturen recht widerstandsfähig und recht wohl geeignet zur Elektrolyse geschmolzener Chloride. Bei Fluoriden können sie angewendet werden, wenn die Stromdichten nicht besonders gross sind, jedenfalls dann, wenn die in der Technik für die Kryolithelektrolyse gebräuchlichen nicht überschritten werden.

Die von Siemens in Charlottenburg fabrizierten Kohlen zeichnen sich durch ihre grosse Härte und grobes Korn aus. Sie sind etwas widerstandsfähiger gegen Sauerstoff als die Lessingkohlen, haben indessen die unangenehme Eigenschaft, bei Stromüberlastung in Fluoridschmelzen fast augenblicklich zu einem groben Pulver zu zerfallen. Zum Vergleiche wurden auch Elektroden aus Ceylon-Graphit und aus gegossenen

Siliciumstäben, welche wir den Carbidwerken Meran verdanken, in den Kreis der Untersuchungen gezogen.

Für die Verwendung des Acheson-Graphit war von besonderer Wichtigkeit, festzustellen, ob die vorliegenden Proben auch wirklich einen so geringen Aschengehalt aufwiesen, wie von der Fabrik angegeben. Die Analyse bestätigte dies.

0,4077 gr Graphit hinterliessen einen Rückstand von 0,0021 gr.

Dieser Rückstand besteht fast nur aus Eisenoxyd; das Eisen dürfte in dem Graphit jedenfalls in Form von Eisencarbid enthalten sein. Auf Eisen umgerechnet entspricht dies 0,36% Eisen.

Wichtig für die Verwendung eines Elektrodenmaterials ist sein Widerstand. Ist derselbe hoch, so geht in den Elektroden sehr viel Spannung verloren, resp. ist ein bedeutend grösserer Betrag an Energie notwendig, um die für einen elektrolytischen Prozess nötige Stromstärke zu liefern Mit dem hohen Widerstand einer Elektrode ist aber auch zugleich eine stärkere Erhitzung derselben verbunden; bei den zur Elektrolyse von Fluoriden notwendigen hohen Anodenstromdichten ist aber eine übermässige Erhitzung des Elektrolyten in der Umgebung der Anode unnötig. Auch in dieser Hinsicht ist der Acheson-Graphit gans vorzüglich geeignet; denn sein Widerstand, der schon in kaltem Zustand nicht sehr hoch ist, nimmt bei stärkerer Strombelastung, also in der Hitze, sehr rasch ab. Die Lessingkohlen und die Siemenskohlen haben im kalten Zustande einen nahezu doppelt so grossen, im heissen Zustande einen mehr als dreifachen Widerstand gegenüber dem künstlichen Graphit. Der Widerstand von Retortengraphit ist in der Hitze und Kälte fast gleich gross; der ceylonische Graphit dagegen zeigt insoferne ein auffälliges Verhalten, als er in der Kälte einen höheren Widerstand als alle bisher genannten Kohlenarten besitzt, während sein Widerstand in der Hitze noch nicht die Hälfte von dem des Acheson-Graphit erreicht.

Zum Vergleich wurde noch der Widerstand von Silicium gemessen; derselbe ist ungefähr 17 mal so gross als der des Acheson-Graphit in der Kälte und etwa 13 mal so gross in der Hitze.

Die gefundenen Werte seien in einer Tabelle hier zusammengestellt.

Widerstand pro qmm und m.

	in der Kälte	in der Hitze
I. Künstlicher Graphit	37,4504 Ohm	14,0608 Ohm
II. Künstlicher Graphit	21,8956 »	16,5624 »
III. Siemens	54,727 »	56,883 »
IV. Lessing	52,92 »	49,96 »
V. Retortenkohle	46,112 »	47,52 »
VI. Ceylon-Graphit	56,839 »	6,2941 »
VII. Silicium	472,66 »	183,14 »
VIII. Silicium	509 »	194,008 »

Die Bestimmung der Widerstände der einzelnen Elektrodenmaterialien wurde im Prüfungsamt III der Münchener städtischen Elektrizitätswerke durch Herrn Schmidt ausgeführt; es sei ihm an dieser Stelle hierfür bestens gedankt.

Der Widerstand einer Elektrode ist natürlich auch ein Mass für die Stromstärke, bei welcher ein Kohlenstab ins Glühen kommt; je geringer der Widerstand, eine um so grössere Stromstärke ist nötig, um denselben zum Rotglühen (etwa 550 Grad) zu bringen. Vergleicht man in dieser Hinsicht gleich dicke und gleich lange Stäbe, so findet man, dass Siemens- und Lessingkohlen ungefähr bei gleicher Strombelastung zu glühen anfangen, während der Acheson-Graphit, infolge seines geringen Widerstandes in der Hitze, von einem stärkeren Strom durchflossen sein muss, bis er in Rotglut kommt.

Bei Stäben von 150 mm Länge und $2^1/_2$ mm Durchmesser musste aufgewendet werden:

Kohlensorte	Rotglut	Gelbglut und Weissglut
Siemens	—	20 Amp. 35 Amp.
Lessing	—	20 » 37 »
Acheson	28 Amp.	38 » 50 »

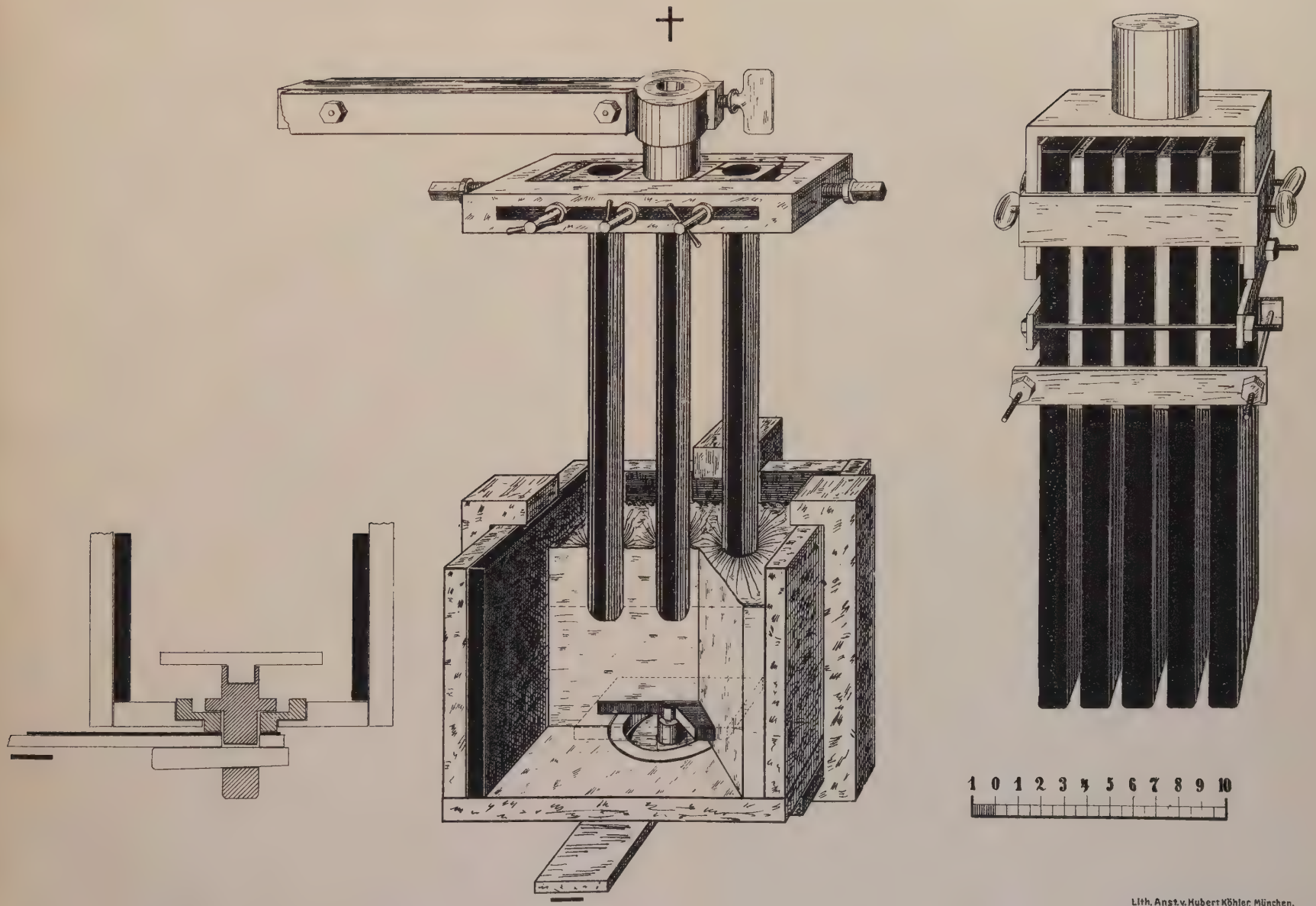
Bei Schmelzelektrolysen im Laboratorium ist es oft nicht zu vermeiden, dass Elektroden, insbesondere Anoden ins Glühen geraten; es findet dies meistens während der Einschmelzperiode statt. Da ist es dann wünschenswert, ein Elektrodenmaterial anwenden zu können, das möglichst wider-

standsfähig ist, wenig ins Glühen kommt und deshalb auch wenig bei Zutritt des Luftsauerstoffes verbrennt. Vergleichende Bestimmungen der Zeiten, innerhalb welcher Kohlenstäbe von gleichen Dimensionen und bei gleicher Strombelastung vollkommen durchgebrannt waren, ergaben, dass auch in dieser Beziehung der Acheson-Graphit, wie vorauszusehen war, die grösste Widerstandsfähigkeit zeigte. Zum Zwecke dieser Bestimmung wurden wieder Stäbchen von 2,5 mm Durchmesser und 150 mm Länge zwischen zwei starke, stromzuführende Schienen eingeklemmt und sogleich mit 50 Amp. belastet; sämtliche Stäbe kamen sofort in helle Weissglut und verbrannten allmählich in der Weise, dass die Stäbchen immer dünner wurden und schliesslich durchbrannten; das Durchbrennen fand immer in einer Entfernung von etwa 2 cm von der positiven Stromzuleitungschiene statt. Die Kohlen spitzen sich dabei zu mehr oder weniger nadelförmigen Gebilden zu Beim Glühen der Siemens-Kohlen findet lebhaftes Versprühen von Kohlenteilchen statt, die Lessing-Kohlen brennen hingegen ganz ruhig ab, verbiegen sich aber dabei ziemlich stark. Der Acheson-Graphit verbrennt ruhig, bleibt aber vollständig gerade. Es ist selbstverständlich, dass die Stromstärke in gleichem Masse sinkt, als sich der Querschnitt beim Abbrennen verringert.

Stromstärkeabfall		Lessing	Siemens	Acheson
von 50 auf 40 Amp.	in Min.	$^1/_2$	$^3/_4$	2
» 40 » 30 »	»	—	—	1
» 30 » 20 »	»	$1^1/_4$	$1^1/_2$	$^1/_2$
» 20 » 12 »	»	$^3/_4$	$1^1/_4$	$^3/_4$
		$2^1/_2$	$3^1/_2$	$4^1/_4$

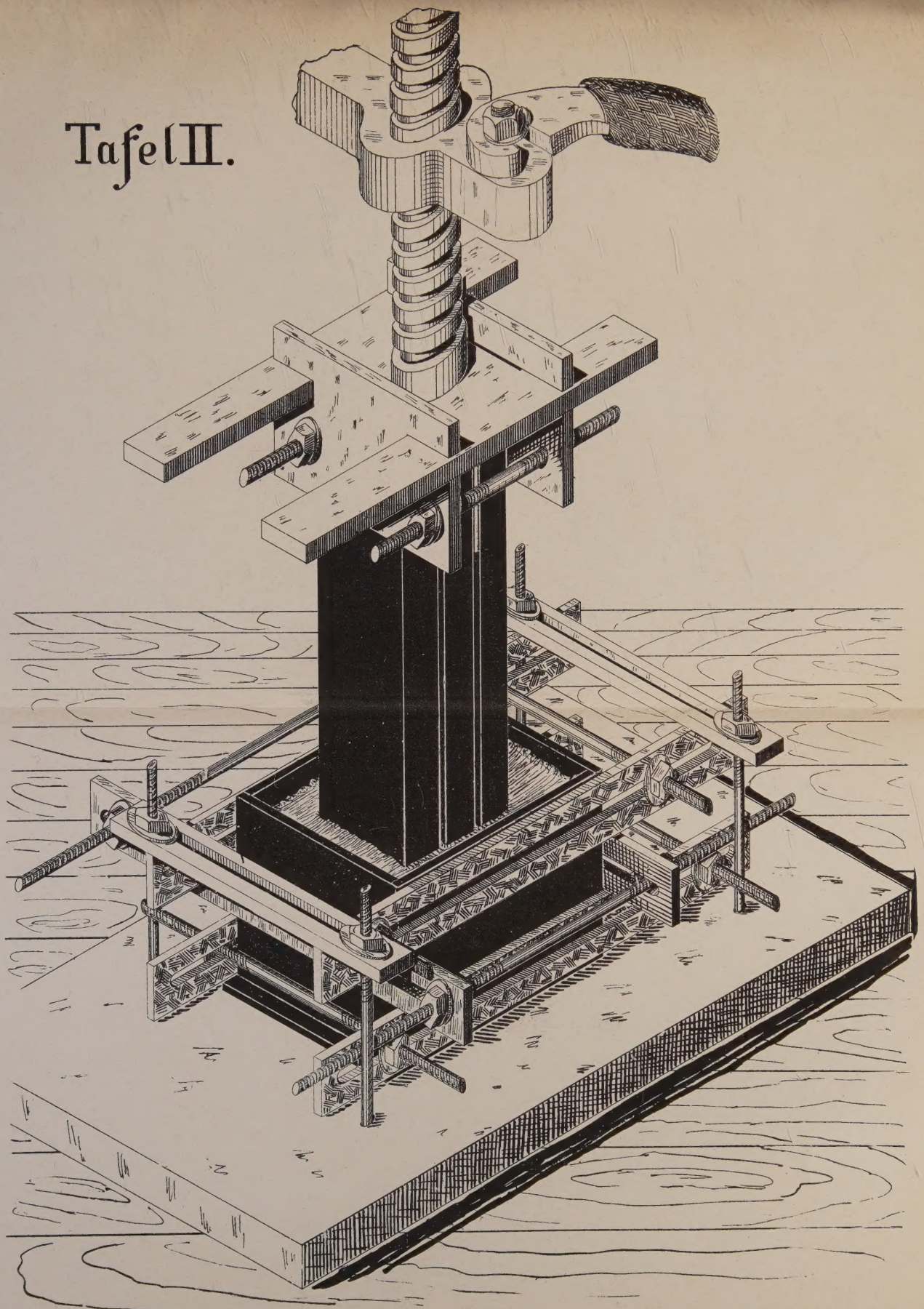
Der Acheson-Graphit brannte in der angegebenen Zeit erst bei einer Stromstärke von 10 Amp. ab.

Tafel I.



Lith. Anst. v. Hubert Köhler, München.

Tafel III.



Lith. Anst. v. Hubert Köhler, München.